

EXPERIENTIA



REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editeurs:

A.V. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE

Bern

Zürich

Genève

Redactor: H. MISLIN, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG. · BASEL 10

SUISSE - SCHWEIZ - SVIZZERA - SWITZERLAND

Vol. VI. - Fasc. 12

15. XII. 1950

Fr. 2.50

SOMMAIRE - INHALT - SOMMARIO - CONTENTS

F. ZWICKY: Intergalactic Matter	441
H. DEUEL und F. HOSTETTLER: Hundert Jahre Ionenaustausch.	445

Brèves communications - Kurze Mitteilungen - Brevi comunicazioni - Brief Reports

E. ZWINGGI: Zur numerischen Berechnung der Sterbewahrscheinlichkeit aus der Sterbeintensität	457
W. SCHÜEPF: Beitrag zum Phänomen der blauen Sonne	457
J. GOVAERTS: Méthode de dosage du bore dans le Pyrex basé sur la transparence aux neutrons thermiques	459
J. B. PATRICK, M. ROSENBLUM, and B. WITKOP: New Demonstration of the Medium-Size Ring Effect	461
D. H. DEUTSCH and E. R. BUCHMAN: The Presumed Synthesis of 1,3-Cyclobutanedicarboxylic Acid by Markownikoff and Krestownikoff	462
C. H. HASSALL: The Antibacterial Activity of Usnic Acid and Related Compounds	462
H. D. CREMER und K. HERGT: Untersuchungen zur Frage des bakteriellen Inulin-Abbaues im menschlichen Darm	464
G. CHIEFFI: Il differenziamento dei sessi nei Selaci	465
H. MISLIN: Nachweis einer reflektorischen Regulation des peripheren Kreislaufs bei den Cephalopoden	467
LUCIE ARVY: Activation printanière de la glande thyroïde chez <i>Rana temporaria</i> L., castrée	468
R. MEIER, W. SCHULER und P. DESAULLES: Zur Frage des Mechanismus der Hemmung des Bindegewebswachstums durch Cortisone.	469
A. BASERGA, P. DE NICOLA, and R. VAHI: Hyaluronidase and Prothrombin Consumption.	471
O. WISS und H. FUCHS: Über den Abbau von Kynurenin, Oxykynurenin und verwandten Substanzen durch Rattenleberenzym	472
D. KERTÉSZ: «Corps rouge» (Red Body) et Hallachrome	473
H. K. WACHTEL: Cancer and the Pituitary Gland	474

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

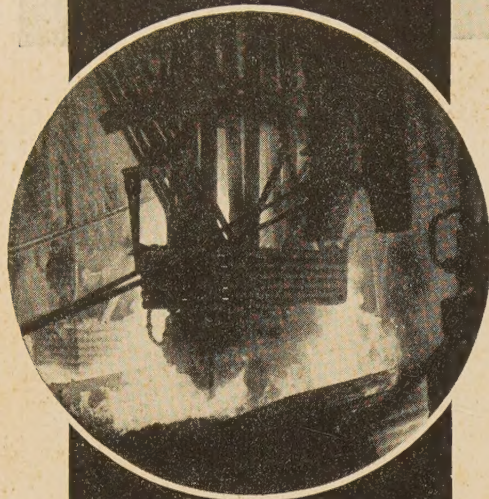
Quantum Theory of Fields. By Gregor Wentzel (Interscience Publishers, Inc., New York, 1949) (Ref. B. Ferretti)	476
The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays. By R. W. James (G. Bell and Sons, Ltd., London, 1948) (Ref. W. Nowacki)	476
Photoelectricity and its Applications. By V. K. Zworykin and E. G. Ramberg (John Wiley and Son Inc., New York, 1949) (Ref. R. Stämpfli)	476
Synthetische Methoden der organischen Chemie, Rep. III. Von W. Theilheimer (Verlag S. Karger, Basel-New York, 1949) (Ref. A. Uffer)	476
Grundriß der Allgemeinen Zoologie. Von Alfred Kühn (Verlag G. Thieme, Stuttgart, 1950) (Ref. J. Seiler)	476
Handbuch der Drogenkunde, Bd. I. Von Franz Berger (Verlag Wilhelm Maudrich, Wien, 1949) (Ref. I. Steiner)	477
The Basis of Chemotherapy. By Thomas S. and Elizabeth Work (Oliver and Boyd Ltd., Edinburgh, 1948) (Ref. E. Berger)	477

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

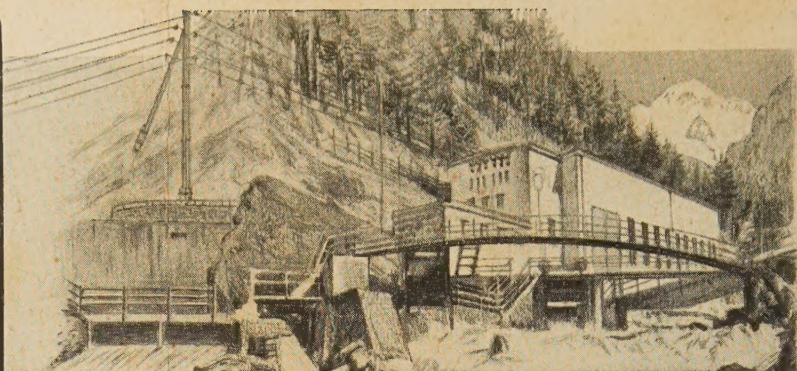
Nobelpreise 1950 - Congressus	478-480
---	---------

LONZA

ELEKTRIZITÄTWERKE
UND
CHEMISCHE FABRIKEN A.G.
BASEL



Karbidofen (Elektrodenfessel) im Werk Visp (Wallis)



Zentrale Gampel III in der Lonzaschlucht

Calcium-Carbid für Beleuchtungs-, Heiz- und Schweißzwecke

Metallegierungen: Ferrosilicium, Reinsilicium, Silico-Aluminium, Silico-Aluminium-Mangan — Graphit

Künstliche Schleifmittel: Siliciumcarbid, Lonsicar (Siliciumcarbid) für Hartbeton

Stickstoff-Dünger: Kalksalpeter, Ammonsalpeter, Ammonsulfat, Kalkstickstoff

Komplex-Dünger: Nitrophosphat, Nitrophosphatkali, Volldünger, Composto Lonza

Chemische Produkte: Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Paraldehyd, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat, Dicyandiamid, Ammoniak, Salpetersäure, Nitriersäure, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Harnstoff, Ammonnitrat, Nitrobenzol, Anilinöl, Acetanilid

Organische Lösungsmittel: Aceton, Äthylacetat, Methyl- und Butylalkohol und deren Acetate, Speziallösungsmittel

Cellulose-Acetat in allen Qualitäten

Vinylharze: Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Mischpolymerisate

Verzeichnis der Inserenten – Liste des annonceurs – List of Advertisers – Experientia VI/12

Birkhäuser AG., Basel

CIBA AG., Basel

Lonza AG., Basel

S. Hirzel Verlag, Stuttgart

Kirchner AG., Bern

E. Mettler, Küsnacht-Zch.

Sandoz AG., Basel

Sauter AG., Basel

Spécia, Paris

Trüb, Täuber & Co. AG., Zürich

Wiss. Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart

Die EXPERIENTIA kann in folgenden Ländern bei der Post abonniert werden:

EXPERIENTIA can be subscribed directly through any Post Office in the following countries:

Belgien-Luxemburg
Holland

Dänemark
Norwegen

Schweden
Finnland

Portugal
Marocco

Italien
Deutschland

L'EXPERIENTIA paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Prix du numéro fr. 3.– Abonnement pour un an fr. 28.– pour la Suisse; pour l'étranger fr. 34.–. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Die EXPERIENTIA erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlag bezogen werden. In Belgien, Luxemburg, Dänemark, Schweden, Norwegen, Finnland, Tschechoslowakei, Portugal und Marokko nehmen auch die Postämter Bestellungen entgegen.

Der Abonnementspreis beträgt in der Schweiz Fr. 28.–, im Ausland sFr. 34.–; die Einzelnummer kostet Fr. 3.–.

Insertionspreise: $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 200.–, $\frac{1}{2}$ Seite Fr. 120.–, $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 70.–. Inseratenannahme durch den Verlag.

EXPERIENTIA esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta ad ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla casa editrice. Il prezzo del singolo fascicolo è di fr. 3.–. L'abbonamento annuo è di fr. 28.– per la Svizzera; all'estero fr. 34.–. I prezzi vanno intesi in valuta svizzera.

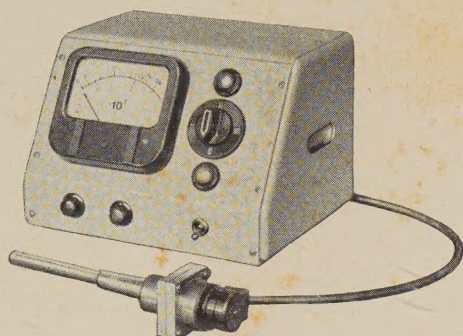
EXPERIENTIA is published on the 15th of every month and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The price per number is fr. 3.–, by annual subscription by inland-mail fr. 28.–; other countries fr. 34.–. Prices in Swiss currency.

Prices for advertising: $\frac{1}{4}$ page fr. 200.–, $\frac{1}{2}$ page fr. 120.–, $\frac{1}{4}$ page fr. 70.–. Advertisements should be sent to the publishers.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstrasse 15
Tel. 49800; Telegrammadresse: Edita Basel

Vakuum-Messgeräte

kontinuierlich anzeigend zwischen
10⁻⁵ bis 1 mm Hg



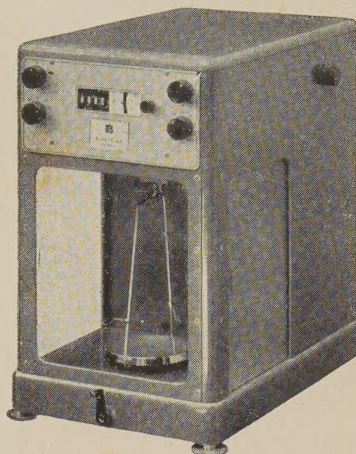
Vollkommen unempfindlich gegen Lufteinbrüche in eingeschaltetem Zustand. Einstellzeit max. 2 Sek. Eingebauter Umschalter für Anschluß von 4 Meßzellen, Gerät auch als „Leak-detector“ verwendbar.

Verkaufsorganisation

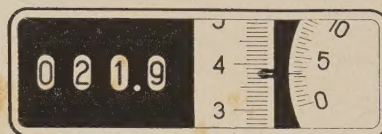
Trüb, Täuber & Co. AG. Zürich

Fabrik elektr. Meßinstrumente und wissenschaftl. Apparate

METTLER Analysenwaagen



Sie lesen direkt ab:



Gewicht: 21,93833

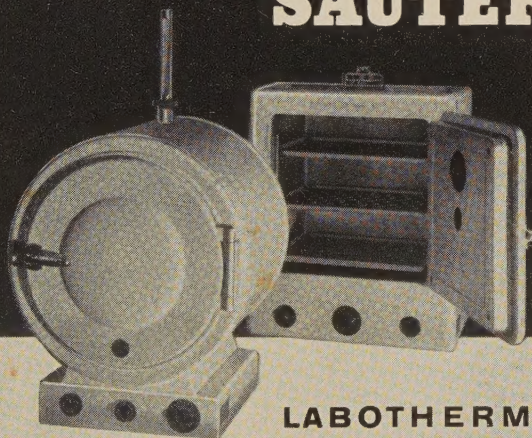
genau
schnell
einfach
sicher

Verlangen Sie unverbindlich Offerte oder Demonstration

E. METTLER Fabrik für Analysenwaagen
ZÜRICH 1

Pelikanstr. 19, Tel. (051) 25 25 70

SAUTER

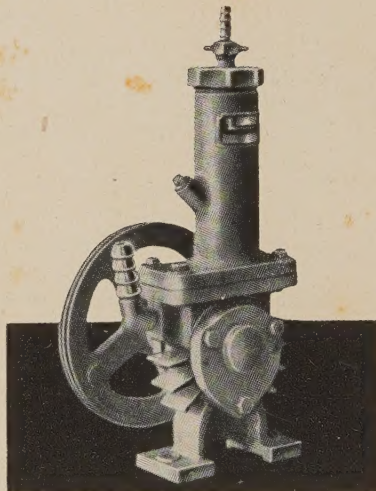


LABOTHERM

Elektr. Wärmeschränke für Laboratorien

Prüfschränke für Farben und Lacke
Härteprüfung von Kunststoffen
Dichte-Feuchtigkeit-Säuregehalt-
prüfungen, Vorwärmung u.s.w.
Trockenschränke, Sterilisatoren
Brut- und Labschränke, Vakuumschränke

FR. SAUTER A.G.,
FABRIK ELEKTRISCHER APPARATE, BASEL



Neuer

Labor-Kompressor und Vakuumpumpe

Überdruck: 2 atü Endvakuum: besser als 1 Torr

Verlangen Sie Offerte

KARL KIRCHNER AG., BERN

Freiestraße 12, Telephon (031) 245 97

Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie

Revue suisse d'Hydrologie

Herausgegeben von der Hydrobiologischen Kommission der
Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

Redaktion: O. JAAG, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

Jährlich 2 Hefte.

Abonnementspreis pro Jahr Fr. 20.- (Schweiz), Fr. 24.- (Ausland), Einzelheft Fr. 12.-

Vol. XII, Fasc. 2, 1950, erscheint Ende 1950

Inhaltsverzeichnis · Sommaire

- VOLLENWEIDER, R., Ökologische Untersuchungen von planktischen Algen auf experimenteller Grundlage
NIPKOW, F., Ruheformen planktischer Kieselalgen im geschichteten Schlamm des Zürichsees
WUHRMANN, K., und WOKER, H., Beiträge zur Toxikologie der Fische, V: Die Giftigkeit von Phenol für verschiedene Fischarten
CORTI, U. A., Die Matrix der Fische, X: Notizen zur postembryonalen Ontogenese von *Salmo irideus* W. Gibbs
SCHMID, F., Le Genre *Anabolia* Steph. (*Trichopterus*, *Limnophilus*)
STEINMANN, P., Monographie der schweizerischen Koregonen (II. Teil)
HYDROBIOLOGISCHE KOMMISSION, Kolloquium über aktuelle Fragen der theoretischen und angewandten Hydrobiologie und Limnologie
BOSSHARD, E., Aus dem Kolloquium, I: Erfahrungen an Wasserwerksbetrieben mit besonderer Berücksichtigung der Hydrobiologie
HOERLER, A., Aus dem Kolloquium, II: Was erwartet der Abwasseringenieur von der hydrobiologisch-limnologischen Forschung?
AMMANN, E., Aus dem Kolloquium, III: Fischereiwirtschaft und Hydrobiologie
Buchbesprechung

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

VERLAG BIRKHÄUSER BASEL / SCHWEIZ

Intergalactic Matter

By F. ZWICKY¹, Pasadena, California

(1) Definition and Problem

Matter in the form of stars, dust and gases is heavily concentrated in a great number of extragalactic nebulae or galaxies which vary much in size, shape and material content. At first sight the vast spaces between the galaxies, that is the intergalactic regions, appear to be empty.

The question thus arises first, if there exists any intergalactic matter at all and second, what is its physico-chemical composition and its spatial distribution? These questions may seem to be somewhat indefinite in view of the fact that the boundaries of the galaxies themselves are ill defined from both the theoretical and the observational viewpoint. In order to formulate our question as precisely as possible we shall start from two definitions.

The first definition states that the "gravitational half-way points and multiple way points" between the galaxies and the immediate regions surrounding them constitute the true *geometrical* representatives of intergalactic space. These points and regions may be mathematically strictly defined as saddle points (maxima) of the gravitational potential, which, as is well known, cannot possess either any true maxima or minima.

The second definition states that all stars, groups of stars, dust and gas clouds are potential representatives of the *material content of intergalactic space* provided that their average kinetic energy per unit mass is greater than the difference in gravitational potential between their location and the nearest saddle-point. According to this definition some stars or other objects of very high velocity (relative to any inertia system) must thus be looked upon as true members of the population of intergalactic space, although they may, geometrically speaking, appear to be members of a galaxy.

Our precise question consequently is first, whether there exists any matter in all of the space between the galaxies, including in particular the regions near the saddle points of the gravitational potential and second, whether there exists any matter anywhere in space with velocities high enough to reach the aforementioned saddle points.

Elaborating on the problems just stated we shall be most interested in the equal density contours of the intergalactic population of stars, of small solid bodies, of dust, of gas and of elementary corpuscles. We cannot, of course, give a definite answer to all of these questions at the present time. We shall, however, produce enough observational evidence to demonstrate clearly that intergalactic matter actually does exist and that its total mass in a given large volume, as compared with that of all of the galaxies in this volume, is presumably very much greater than has been thought by most astronomers.

(2) Theoretical reasons for the existence of intergalactic matter

Some time ago I advanced a simple consideration¹ which clearly demonstrates the inevitability of the existence of considerable amounts of intergalactic matter. This consideration starts from the conservative assumption that galaxies are selfcontained units whose dispersion of internal peculiar velocities is too low to allow matter to escape into intergalactic space. In such a unit, according to the virial theorem, the average kinetic energy $\bar{\epsilon}_k$ per unit mass is equal to

$$\bar{\epsilon}_k = -\frac{\bar{\epsilon}_p}{2} \quad (1)$$

where $\bar{\epsilon}_p$ represents the average gravitational potential energy per unit mass in the system. $\bar{\epsilon}_p$ is a measure of the compactness and of the total mass of a galaxy.

A galaxy of the type described will, however, be partially or totally disrupted if forces act on it which locally or over large regions generate internal perturbations whose energy per unit mass is of the order of $\bar{\epsilon}_p$. It is easy to show that forces of this kind actually exist and that they come into play in particular when two galaxies meet in a close encounter.

It is all important for our argument that

$$\bar{\epsilon}_k (\text{stars}) \ll \bar{\epsilon}_k (\text{galaxies}) \quad (2)$$

Indeed, since

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{\bar{v}^2}{2} \quad (3)$$

where $\bar{v}^2$ is the mean square of the peculiar velocities, the observational data available at the present clearly

¹ California Institute of Technology and Mt. Wilson and Palomar Observatories.

¹ F. ZWICKY, Physical Rev. 61, 489 (1942).

indicate that in order of magnitude for stars in galaxies:

$$0 < \langle v^2 \rangle^{1/2} < 100 \text{ km/sec} \quad (4)$$

for galaxies:

$$100 \text{ km/sec} < \langle v^2 \rangle^{1/2} < 2000 \text{ km/sec} \quad (5)$$

The lower limit of the velocity dispersion in (5) refers to the field nebulae while the upper limit holds for the member galaxies of the largest and most compact clusters known.

In any event the very pronounced inequality (2) constitutes the most powerful argument in favour of the existence of intergalactic matter. In elaboration of this inequality the author at an early date also arrived at the conclusion that the luminosity function of the galaxies, that is their number per luminosity interval, in a large volume of space must be monotonely increasing with decreasing brightness and size. He stated¹ that in *intergalactic space* "individual stars, multiple stars, open and compact star clusters and stellar systems of increasing population will be found in numbers presumably decreasing in frequency as the stellar content of the systems in question increases". This conclusion which at that time was in striking contradiction with the luminosity function established by earlier workers in the field² has now been verified in its entirety through work with the 18-inch and 48-inch Schmidt telescopes on Palomar Mountain.

(3) *References to Intergalactic Matter in the Literature*

Many cosmologists and observational astronomers, as well as physicists working in the field of cosmic rays have all realized the importance of well balanced knowledge regarding the true distribution of matter in the universe. In spite of the realization by many that the problem of whether or not intergalactic matter exists in relatively considerable density is an important one, no concerted effort seems to have ever been made to track down this type of matter. Instead, opinions were relied upon which do not have the slightest basis in fact. These opinions ranged from the conviction that practically no intergalactic matter exists at all³ to statements, that in the perspective of certain cosmological theories such matter exists, but that its average density is such that it cannot be observed⁴.

The author's theory⁵, which was sketched in the preceding, on the other hand predicts the existence of intergalactic matter in amounts which clearly cannot hide themselves from the eyes of a determined observer. The author therefore several years ago started a program to search for various types of intergalactic

matter and to investigate its "geographical" and its kinematical distribution. This program was interrupted by the war but has now come in full swing since all of the large telescopes of the Palomar Mountain and Mt. Wilson Observatories could be made use of. Preliminary, but definite and positive results have already been arrived at and these may herewith be briefly presented. The following short description of results achieved so far is given for the purpose of informing other observers on the possible methods which may serve to open up this new and tremendous field of significant astronomical research.

(4) *Facts which support the hypothesis that the disruption of galaxies feeds matter into intergalactic space*

The facts which we refer to here concern individual disrupted galaxies as well as pairs and multiples of galaxies which are obviously in the process of a close encounter. A very great number of stellar systems of the type described have now been found. The 48-inch Schmidt telescope on Palomar Mountain has been most successful in bringing to light very faint and very large extensions of various galaxies, as well as making



Fig. 1. — Irregular Galaxy NGC 4747 in Coma.

possible the photography of very slight concentrations of intergalactic matter. We present here a few illustrations, resorting to drawings rather than to reproductions of the actual photographs, which because of the faintness of the objects involved are very difficult to reproduce in print.

Figure 1 shows a drawing of NGC 4747 as it appears on photographs taken with the 48-inch Schmidt telescope.

It is seen that to one side of what appears to be a normal galaxy, an enormous plume of low surface brightness extends to a great distance from the nucleus. This plume clearly cannot be a part of a galaxy in dynamic or in statistical mechanical equilibrium. The plume is blue in color, a fact which presumably indicates the presence of a relatively great number of hot blue stars.

The photography of plumes of the kind shown is very tricky as the surface brightness becomes fainter and fainter. For this reason many objects of faint surface brightness have been missed both with the large reflectors and with the small wide angle telescopes whose scale is too small although their speed is sufficient.

¹ F. ZWICKY, *Physical Rev.* **61**, 489 (1942).

² E. HUBBLE, *The Realm of the Nebulae* (Yale University Press, 1936). — W. BAADÉ, *Astrophysical J.* **88**, 112 (1938).

³ P. JORDAN, *Nature* **164**, 637 (1949).

⁴ T. GOLD, *Nature* **164**, 1006 (1949).

⁵ F. ZWICKY, *Physical Rev.* **61**, 489 (1942).

As an example of a group of galaxies with intergalactic matter between them clearly visible we choose three galaxies 1, 2 and 3 whose coordinates for the year 1950 are respectively, Right Ascension $\alpha_1 = 12^h30^m21^s$, Declination $\delta_1 = +11^\circ40'8''$; $\alpha_2 = 12^h30^m26^s$, $\delta_2 = +11^\circ40'0''$; $\alpha_3 = 12^h30^m38^s$, $\delta_3 = +11^\circ37'4''$.

Photographs taken with the 48-inch Schmidt telescope reveal the conditions shown in Fig. 2.



Fig. 2. — Intergalactic Matter between three galaxies in Virgo.
S = foreground star.

Between the galaxies 1 and 2 there lies a strange band of luminosity with the sharp delineation of a lighted boulevard. Between the galaxies 2 and 3 the luminous intergalactic matter occupies a more extended region of much more irregular shape. Two very good plates each were taken of the group with the 48-inch telescopes using red and blue filters respectively. From these photographs it appears that the intergalactic matter, in this particular case is quite reddish in color. In many other analogous configurations, however, it is blue, and it seems that many shades in color exist, indicating that intergalactic matter may be quite different in composition from one region to another. The most obvious explanation is, of course, that the different colors are due to different relative numbers of blue and of red stars.

Attention should be called to the important fact that the ratio of the angular distance between the galaxies 3 and 2, respectively, 2 and 1 to the diameter of the largest of the three galaxies is 17:1 and 5:1 respectively. The actual distance from the earth and the real dimensions of the three galaxies discussed are not known at the present time but are subject to a current investigation.

(5) *Evidence for the existence of intergalactic matter as derived from the most recent researches on the luminosity function of galaxies*

From the original work with the large reflectors on Mt. Wilson the luminosity function of galaxies, that is their number in a large volume of space in dependence of their absolute luminosity L or their absolute (photographic) magnitude M_p was thought to be of the approximate shape of a Gaussian error curve. This curve was claimed to have a sharp maximum at about

$M_p = -14.2$ or a luminosity of about 80 million times that of the sun¹.

In particular, the absolute photographic magnitudes of galaxies in the large clusters in Virgo, Coma, Cancer and Perseus² were thought to be limited to the range in M_p given by the inequality (6)

$$-12 < M_p < -18 \quad (6)$$

Recent work with the 18-inch and 48-inch Schmidt telescopes has shown that the originally derived luminosity function is completely inadequate. As far as the observations in the Coma cluster, in the Cancer cluster and in the local group of galaxies are concerned the supposed maximum in the luminosity function is entirely non-existent. The number of nebulae in a given volume of space rather increases monotonely as their intrinsic brightness decreases.

A great number of very faint galaxies of all types, spiral, globular, elliptical and irregular have been discovered during the past decade by the author³ and his colleagues⁴, whose existence was not known or even suspected in the 1930's. The faintest ones among them are hardly brighter than the brightest known permanent stars and might thus well be classed as intergalactic matter. There is no doubt that, as the search goes on intrinsically fainter and fainter isolated stellar systems and groups of stars will be discovered in increasing numbers. It then becomes a somewhat academic question of what should be classed as a galaxy and what should be called intergalactic matter. But even if we define intergalactic matter to consist of individual stars and smaller units of mass such as "stones" and perhaps dust particles, the existence of this type of matter can now definitely be regarded as established.

(6) *Intergalactic matter which is spread throughout a cluster of galaxies*

One of the outstanding physical characteristics of a cluster of galaxies consists in the fact that there exists a relative segregation of the bright and presumably massive galaxies from the faint galaxies whose masses are probably smaller. The bright galaxies are relatively more concentrated toward the center of a cluster. As a limiting case of this segregation of galaxies of different brightness or mass in a cluster one should expect individual stars to be spread throughout any cluster. These stars should show a degree of concentration towards the center of the cluster which is even less pronounced than the increase in the number per unit volume of the intrinsically faint member galaxies of the cluster.

¹ E. HUBBLE, *The Realm of the Nebulae* (Yale University Press, 1936). — W. BAADÉ, *Astrophysical J.* 88, 112 (1938).

² E. HUBBLE and M. L. HUMASON, *Astrophysical J.* 74, 43 (1931).

³ F. ZWICKY (The Halley Lecture of 1948); *The Observatory* 68, 121 (1948).

⁴ A. G. WILSON and R. G. HARRINGTON, *Publ. Astron. Soc. Pacific*.

After a lengthy search with various telescopes the predicted intergalactic population of stars has now been definitely established in and around the center of the Coma cluster of galaxies (1950: $\alpha = 12^{\text{h}}56^{\text{m}}$, $\delta = +28^{\circ}35'$). Photographs taken with the 48-inch Schmidt telescope in various wave length ranges reveal the general continuum between the individual galaxies to be blue in colour. This is an indication that a major part of the luminosity of the intergalactic matter in the Coma cluster is due to blue stars.

The intergalactic continuum in the Coma cluster can easily be traced to a distance of several hundred thousand light years from the center, a distance which is very much greater than the diameter of the largest individual galaxies known. Attempts are in progress to record the surface brightness of the intergalactic continuum quantitatively. This must be done under the most favorable conditions of lowest sky brightness.

Unfortunately no very large and compact cluster of galaxies is known which is much nearer than the Coma cluster and which is conveniently located for observations with the 200-inch telescope. Efforts with this telescope therefore must be concentrated on the task of resolving into stars some concentrations of intergalactic matter of the type shown in Figure 2. One special case of this type of matter is naturally to be looked for in the immediate neighborhood of our own galaxy. This leads to:

(7) *The search for intergalactic stars at great distances in the direction of the galactic pole*

There are many ways to track down individual stars which are at a great distance from the Milky Way plane. The present author has concentrated his efforts on two lines of attack. These efforts are as yet in a preliminary stage but some interesting results have already been achieved.

The first line of attack is based on the idea that very blue and apparently very faint stars at the north galactic pole are likely to be either nearby white dwarfs or very distant early type (O-, B- or A-) stars of great intrinsic brightness. Very blue stars can and have been picked up by the author with the help of colour filters¹. With the additional aid of data on the spectra and on the proper motions of the stars thus found it will be possible to determine their distances. A preliminary search of about four hundred square degrees near the north galactic pole netted about thirty blue stars in the range of apparent photographic magnitude $10 < m_p < 16.5$. A few among these stars are definitely white dwarfs, because their large proper motions indicate that they are not very distant. The faintest of these blue stars observed so far are fainter than the apparent photographic magnitude $m_p = 16$. This, combined with an absolute photographic

magnitude M_p brighter than -2 puts the respective stars at a distance greater than 100,000 light years, or far outside of the galaxy. Since the absolute number of these stars in a given region near the north galactic pole increases with increasing faintness, one may hope to find many blue stars fainter than $m_p = 16$ and thus arrive at more quantitative estimates of the numbers of stars and the average density of matter in the intergalactic space around the Milky Way.

Another investigation which we have just started sets out to discover very faint variable stars at the galactic poles. If the period, the light curve and possibly the spectrum of these stars can be determined one will possess a very good estimate of their absolute magnitude. Since at the galactic poles no serious difficulty due to local absorption is to be expected, the distance of the variables may be determined with considerable accuracy. This method should perhaps provide the most indisputable evidence for the existence of intergalactic matter, that is stars in the intergalactic spaces between the stellar systems of the so-called local group the diameter of which is of the order of two to three million light years.

Some very interesting long period variables of the apparent photographic magnitude $m_p > 14$ have already been found near the north galactic pole. These are now under continuous observation for detailed characteristics.

(8) *Supernovæ on the outskirts of galaxies*

During the author's systematic search for supernovæ it was noticed¹ that these tremendously bright exploding stars seem to favor the outskirts of the extragalactic nebulae and that they occur uncommonly often in dwarf nebulae. Some of them have been observed at distances from the centers of the respective galaxies at which the surface brightness of the latter is so low that it cannot be distinguished from the sky background. One of the most striking examples¹ is the supernova of 1937 in NGC 4281.

These occurrences suggest of course a search for supernovæ in the "general field" between the nebulae, that is among the stars which we now know to populate intergalactic space. Such a discovery campaign which I have suggested previously¹ is of course much more difficult than that which confines its attention to a number of specific galaxies. Because of the importance of the results to be gained, such a search should, if possible, be undertaken.

(9) *Conclusion*

Although the discovery of the existence of intergalactic matter is interesting in itself, some of the conclusions to be drawn promise to be of far-reaching importance. For instance it was thought by the ex-

¹ M.L. HUMASON and F. ZWICKY, *Astrophysical J.* 105, 85 (1947).

¹ F. ZWICKY, *Reviews Modern Physics* 12, 66 (1940); *Astrophysical J.* 96, 28 (1942).

perts¹ in the field that the average density throughout the visible universe could not be greater than 10^{-28} grams/cm³. Preliminary calculations however show that because of the tremendous potential number of dwarf galaxies this density may have to be increased to 10^{-27} grams/cm³ and that the presence of matter through the vast intergalactic spaces may even boost this value to 10^{-26} grams/cm³. As will be discussed in another place such values for the average density of matter in the universe would spell the doom for all cosmological theories which have been presented up to the present and which postulate that the redshift of the light from nebulae can only be explained through the assumption of an expanding universe. There is thus a close relation between the investigations on intergalactic matter and all cosmological theory. It goes without saying that all theories of the origin of the cosmic rays will also be severely affected by the new discovery².

¹ E. HUBBLE, *The Realm of the Nebulae* (Yale University Press, 1936).

² See also: Annual Report 1948-49 of the Director, Mt. Wilson and Palomar Observatories.

Zusammenfassung

Der Begriff «intergalaktische Materie» wird genau definiert. Eine vom Verfasser vor längerer Zeit ausgearbeitete Theorie führt zum Resultat, daß solche Materie nicht nur existieren muß, sondern daß die in ihr verkörperte Gesamtmasse im jetzt erforschbaren Teil des Weltalls mit der in den extragalaktischen Nebeln (Sternsystemen) enthaltenen Gesamtmasse vergleichbar ist. Die neuesten mit den großen Schmidt-Teleskopen gemachten Beobachtungen bestätigen diese Voraussetzungen. Das Auftreten leuchtender intergalaktischer Materie (hauptsächlich Einzelsterne und sehr ausgedehnte Sternschwärme) wurde bis jetzt insbesondere in der weiteren Umgebung unserer Milchstraße, sodann in den großen Räumen zwischen den Mitgliedern kleiner Nebelgruppen und endlich in den ungeheuer ausgedehnten Regionen der großen extragalaktischen Nebelhaufen festgestellt. Anstrengungen, intergalaktische Staub- und Gaswolken zu identifizieren, haben noch keinen bestimmten Erfolg erzielt. Auf Grund der oben erwähnten Entdeckungen wird die mittlere Dichte der Materie in dem uns bekannten Teil des Weltalls auf 10^{-27} bis 10^{-26} Gramm/Kubikzentimeter geschätzt.

Hundert Jahre Ionenaustausch

Von H. DEUEL und F. HOSTETTLER, Zürich¹

1. Einleitung

Ionenaustauscher bestehen aus Teilchen mit großen äußeren oder inneren, *elektrisch aufgeladenen Oberflächen*. Ihre chemische Konstitution ist außerordentlich mannigfaltig; es kann sich um amorphe oder kristalline, um anorganische oder organische Verbindungen handeln. Die Partikel der Ionenaustauscher stellen Riesenmoleküle, Molekülaggregate oder Salzkriställchen dar.

Vor allem *hochmolekulare, unlösliche Elektrolyte* werden als Ionenaustauscher betrachtet. Die Teilchen dieser Polyelektrolyte stellen meist *dreidimensionale, lockere Netzwerke* dar, die starr oder quellbar sind. *Dissoziationsfähige Atomgruppen* sind durch kovalente Bindungen am Netz fixiert. Beim Vorhandensein von sauren Gruppen trägt das Gerüst negative Ladungen und ist zum Ladungsausgleich von einer äquivalenten Menge Kationen umgeben (*Kationenaustauscher*). Teilchen mit fixierten basischen Gruppen sind positiv aufgeladen und daher mit Gegenanionen versehen (*Anionenaustauscher*). Es gibt auch Ionenaustauscher mit

Ampholytcharakter; hier sind saure und basische Gruppen in die Oberfläche eingebaut.

Im idealen Fall werden die Gegenionen von den Austauscherteilchen rein elektrostatisch festgehalten. Man kann daher ein bestimmtes, weitgehend frei bewegliches Gegenion nicht einer bestimmten, entgegengesetzt geladenen Stelle auf der Partikel des Austauschers zuordnen; dies gilt besonders in Gegenwart geeigneter Flüssigkeiten wie Wasser. Es kann jedoch zur Ausbildung gerichteter, fester Bindungen kovalenter oder koordinativer Natur kommen (Wasserstoff, Schwermetalle).

Die Gegenionen können nun teilweise oder völlig durch eine *äquivalente Menge anderer Ionen gleichen Ladungssinnes* ersetzt werden. Ein solcher topochemischer Vorgang wird als *Ionenaustausch* bezeichnet; er entspricht weitgehend der doppelten Umsetzung oder Neutralisation zwischen niedermolekularen Elektrolyten. Es findet ein reversibler Austausch von Ionen zwischen der Lösung und den festen Partikeln statt. Das Netzwerk des Austauschers bleibt dabei im Prinzip unverändert.

Wenn man einen Ionenaustauscher mit einer Elektrolytlösung schüttelt, stellt sich früher oder später ein

¹ Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Gleichgewichtszustand ein. Bei geeigneter Versuchsanstellung – Perkolation einer Schicht des Austauscherpulvers mit Elektrolytlösung – kann das Gleichgewicht in gewünschter Richtung verschoben werden. Für praktische Zwecke ist die letztere Methode meist geeigneter.

Charakteristisch für den Ionenaustausch ist, daß wenigstens eine der beteiligten Ionenarten nicht als frei bewegliche Ionen vorliegt, sondern in unlöslichen Partikeln immobilisiert ist. Wesentlich ist, daß die Lösung nicht nur frei von Teilchen des Ionenaustauschers, sondern auch von den eingetauschten Ionen ist.

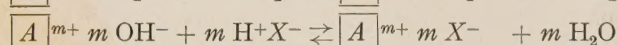
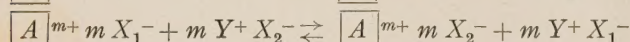
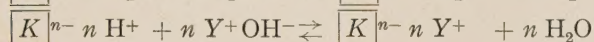
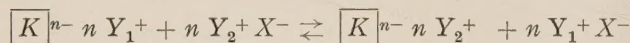
Einige Ionenaustauschreaktionen seien schematisch dargestellt:

$[K]^{n-}$ = Partikel eines Kationenaustauschers mit n negativen Ladungsstellen

$[A]^{m+}$ = Partikel eines Anionenaustauschers mit m positiven Ladungsstellen

Y^+ = monovalentes Kation

X^- = monovalentes Anion



Ionenaustauschprozesse sind in der Natur von großer Bedeutung, z.B. für die Bodenbildung, die Bodeneigenschaften und die Pflanzenernährung. Bei zahlreichen biologischen und geologischen Vorgängen dürften sie eine Rolle spielen. Im Laboratorium und in der Industrie haben die Ionenaustauscher in den letzten Jahren ein weites Anwendungsgebiet gefunden. Im folgenden soll die hundertjährige, wechselvolle Geschichte des Ionenaustauschs kurz geschildert werden¹.

2. Die ersten Untersuchungen

Im Jahre 1850 erschien eine Arbeit mit dem Titel *On the Absorbent Power of Soils* von einem Gutsbe-

sitzer in Yorkshire namens THOMPSON¹ (1809–1874), dem späteren Sir HARRY STEPHEN MEYSEY THOMPSON, Bart., der sich als eifriger Förderer der Landwirtschaft hohes Ansehen erworben hatte. Es war ihm bekannt, daß im Hofdünger Verluste an Ammoniak auftreten können. Deshalb interessierte ihn das Verhalten wasserlöslicher Ammonsalze im Boden. Auf seine Veranlassung hin führte der Quäker JOSEPH SPENCE, Apotheker in York, entsprechende Versuche bereits im Sommer 1845 durch. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen hat THOMPSON 1848 WAY und HUXTABLE mitgeteilt, aber erst 1850 veröffentlicht. – Durch eine mit Ammonsulfat vermischte Bodenschicht wurde Wasser hindurchlaufen gelassen. Merkwürdigerweise fand nun SPENCE im Perkolat kein Ammonsulfat, sondern Gips. THOMPSON schreibt: "This was a complete surprise". Ammoniak, das vor allem wasserlösliche Salze bildet, wird also in schwer löslicher Form im Boden zurückgehalten, und im Perkolat tritt Kalzium an seine Stelle. Überraschend erschien vor allem, daß nicht das gesamte Ammonsulfat, sondern nur der Basenanteil vom Boden fixiert wird. Bei dieser von THOMPSON beschriebenen Reaktion dürfte es sich um die erste klare Angabe über Ionenaustausch handeln. Den an negativ geladenen Oberflächen des Bodens ablaufenden Vorgang würde man heute etwa folgendermaßen symbolisieren:



THOMPSON war sich, entsprechend dem damaligen Stand der Kenntnisse, über den Mechanismus der Reaktion nicht im klaren. "The power of the cultivated soil to decompose and retain salts of ammonia has here been pointed out: no clue, however, has been furnished to the mode in which it is accomplished." Er war jedoch von der Bedeutung der Entdeckung durchdrungen; denn seine Arbeit schließt mit den Worten: "...the first discovery of a highly important property of soils, the knowledge of which can hardly fail to be beneficial to agriculture."

CATHCART² schreibt in einem Nachruf über THOMPSON: "He made a dive into the ocean of science, and brought up one scientific pearl of great price, ...but he was never a man of science." – Köstlich ist folgende Beschreibung CATHCARTS, die zeigt, daß J. SPENCE als Entdecker des Ionenaustauschs anzusprechen ist:

"In an ancient corner of the ancient city of York, where old beetlebrowed houses with quaint carved beams overhang the narrow foot-pavement, there lived, in the summer of 1845, a chemist and druggist of capacity, a shy and retiring, but able and exact member of the Society of Friends—his seal a pestle and mortar, underneath the letters J. S. – JOSEPH SPENCE.

¹ Für ein näheres Studium des Ionenaustausches seien folgende Zusammenfassungen empfohlen: M. RANDALL und J. Y. CANN, Chem. Reviews 7, 369 (1930). – A. GEHRING, Hdb. Bodenkunde 8, 183 (1931). – F. SCHEFFER und P. SCHACHTSCHABEL, ib., 1. Ergänzungsband 288 (1939). – R. J. MYERS et al., Ind. Eng. Chem. 33, 697 (1941). – H. F. WALTON, J. Franklin Inst. 232, 305 (1941). – R. J. MYERS, Adv. Coll. Sci. 1, 317 (1942). – F. J. MYERS in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. 6, 1107 (1946). – W. P. KELLEY, Cation Exchange in Soils (New York, 1948). – C. E. MARSHALL, Colloid Chemistry of the Silicate Minerals (New York, 1949). – G. E. FELTON, Adv. Food Research 2, 1 (1949). – J. E. GIESEKING, Adv. Agronomy 1, 159 (1949). – F. C. NACHOD (Herausgeber), Ion Exchange, Theory and Application (New York, 1949). – Symposium on Ion Exchange, Ind. Eng. Chem. 41, 447 (1949). – R. KUNIN, Ind. Eng. Chem. 42, 65 (1950); Anal. Chem. 21, 87 (1949); 22, 64 (1950). – R. J. MYERS in R. E. BURK und O. GRUMMITT, Frontiers in Colloid Chemistry (New York, 1950). – A. FUTTERKNECHT, Ind. chim. 36, 219 (1949). – Diskussion der Faraday Soc. (1949) vgl. Koll. Z. 116, 171 (1950).

¹ H. S. THOMPSON, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 68–74 (1850).

² EARL CATHCART, J. Roy. Agr. Soc. Engl. [2], 10, 519 (1874).

He was also managing partner in the York glass-works. The THOMPSONS of Kirby were old customers. SPENCE knew nothing of agriculture but what young THOMPSON told him; and often he came to and fro. An agricultural laboratory was fitted upstairs. THOMPSON suggested amongst others, an experiment, the power of the soil to absorb and assimilate ammonia. A glass tube to be afterwards filled was made at the glass works, it represented down to the drain a four-foot section of earth. SPENCE, much interested, worked early and late, he ground down turf to fill the tube. The result of the percolation of a solution of ammonia fairly startled them all, it was not filtration but a new chemical action: SPENCE threw up his hands in astonishment and called up HOLDEN his assistant to see the unexpected result. Friend SPENCE did it at that moment occur to thy practical mind that mere money might be made of this discovery? No, not in the coin of this work-a-day world, but it is most negotiable in the universe of science. The eleventh volume of the Journal contains Mr. THOMPSON's modest account of his discovery; the paper is a model of lucid exposition; the guiding idea flashed upon him when observing the escape from manure heaps of quantities of ammonia. In the words specially addressed to us, of a great living authority, 'It is remarkable that this slight experiment contains the germ of what I should consider to be one of the most important, if not the most important of all the scientific investigations connected with the practice of agriculture'."

Etwas später, im gleichen Jahre 1850 und im gleichen Zeitschriftenband wie die Abhandlung von THOMPSON, erschien eine viel bekannter gewordene Arbeit über den nämlichen Gegenstand: *On the Power of Soils to absorb Manure* von JOHN THOMAS WAY¹.

WAY (1821–1884) wurde 1845 erster Professor für Chemie am Royal Agricultural College, Cirencester, Gloucestershire. Er gab diese Stelle bald auf und war von 1847 bis 1857 "Consulting Chemist to the Royal Agricultural Society of England". Seit 1849 führte er bodenkundliche und andere Untersuchungen in seinem Privatlaboratorium in Holles Street, Cavendish Square, London, aus².

In seiner Arbeit von 1850 und in zwei folgenden Untersuchungen studierte WAY das *Kationenaustauschvermögen von Böden* außerordentlich gründlich. Er schreibt: "...the acid comes away in the liquid not in the free state, but combined with lime, which it has taken in exchange for its previous saturating base."

¹ J.T.WAY, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850); 13, 123 (1852); 15, 491 (1855).

² Die Angaben über das Leben J.T.WAYS verdanken wir Herrn A.HOBSON, O.B.E., Sekretär der Royal Agricultural Society of England.

(1850.) – WIEGNER¹ spricht sich voller Anerkennung über WAYS Arbeiten aus: "This reaction, known as base exchange, was investigated so thoroughly by J. T. WAY in the years 1850–1854 that for whole decades it was followed by no other comparable work."

Einige Forschungsergebnisse WAYS seien aufgezählt: Vom Boden werden verschiedene Kationen wie NH_4^+ , K^+ , Mg^{++} und Ca^{++} eingetauscht, und zwar in verschiedenem Ausmaß. – Der Boden gibt eine den eingetauschten Kationen *äquivalente Menge* eines anderen Kations (meist Ca^{++}) an die Lösung ab. – Die Anionenkonzentration ist im Perkolat unverändert. – Der Austausch steigt mit der Salzkonzentration der Lösung, jedoch weniger als proportional. Er erreicht ein Maximum. – Der Austausch erfolgt rasch. – Geringe Temperaturvariationen beeinflussen ihn wenig. – Durch Glühen wird das Austauschvermögen vernichtet. – Für den Ionenaustausch des Bodens ist der Ton verantwortlich. – Durch gegenseitige Flockung von Natriumsilikat und Natriumaluminat gelingt es, *Alumosilikate zu synthetisieren*, die ähnlich wie Ton Kationenaustausch zeigen.

Überzeugend spricht WAY von der Bedeutung des Ionenaustausches für die Pflanzenernährung. Wertvolle Nährstoffe (NH_4^+ , K^+) werden den Wurzeln langsam zur Verfügung gestellt und nur wenig vom Regenwasser weggeschwemmt. Interessant ist die Betrachtung des Bodens als "a perfect chemical filter". (1850.) Den Nutzen des Kalkens sieht WAY in der Fähigkeit des Kalziums, Nährstoffe wie NH_4^+ durch Ionenaustausch in die Bodenlösung zu verdrängen und so den Pflanzen zugänglich zu machen. Er erkennt auch die Gefahr einer Überkalkung: "...it is quite possible that the evils of overliming of land may be due to the driving off the ammonia of the soil, which constitutes, so to speak, its capital..." (1852.)

WAY ist verborgen geblieben, daß das Wasserstoffion an die Stelle von Metallkationen treten kann und daß der Humus, die organische Substanz des Bodens, ähnlich wie Ton Austauschvermögen für Kationen besitzt. Fälschlicherweise hielt er die von ihm beobachteten Reaktionen für irreversibel. Er erkannte nicht, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt. Ca-Ton kann Na-Ionen und umgekehrt Na-Ton Ca-Ionen aufnehmen.

WAY war ein fleißiger Experimentator, aber kein Theoretiker. Er scheint sich mit dem Reaktionsmechanismus wenig beschäftigt zu haben. So machte er die Vorsehung für die Fähigkeit des Bodens, die Nährstoffe in einer für das Pflanzenwachstum günstigen Form zu speichern, verantwortlich: "...a law which cannot be regarded in any other light than as a direct impress of the wonderful hand of Providence." (1850.)

¹ G.WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. 50, 65 T (1931).

Der polemische LIEBIG¹ bekämpfte WAYS gewissenhaft durchgeführte Versuche heftig. So schreibt er u.a.: «Durch agriculturchemische Versuche dieser Art kann wahrlich der Landwirtschaft nicht genützt werden.» Seine eigenen Experimente auf diesem Gebiet können nicht als Fortschritt bezeichnet werden. Er betrachtet den Ionenaustausch als physikalischen, nicht wie WAY als chemischen Vorgang. Die langen Debatten späterer Jahrzehnte über die Frage «physikalisch oder chemisch», die auf LIEBIG zurückgehen, haben sich als unfruchtbar erwiesen².

Über die *Priorität* der Entdeckung des Ionenaustausches bestehen verschiedene Ansichten. Es liegen viele, weit ältere Beobachtungen über das ausgeprägte Adsorptionsvermögen von Böden vor³. Im Gegensatz zu reinem Sand hält der Boden Trüb-, Geruch- und Farbstoffe zurück und vermag den Salzgehalt von Meerwasser zu vermindern. GAZZERI⁴ schreibt: «Die Erde, und besonders der Thon, bemächtigt sich der dem Erdreich anvertrauten auflöslischen Stoffe und hält sie zurück, um sie den Pflanzen nach und nach, ihren Bedürfnissen angemessen, mitzuteilen.» – Es sei auch erwähnt, daß SPRENGEL⁵, ein deutscher Pionier der Agrikulturchemie vor LIEBIG, festgestellt hatte, daß saurer Humus aus Salzen die zugehörigen Säuren freimachen kann. Aber erst SPENCE, THOMPSON und WAY haben klar erkannt, daß festes Material wie Boden aus einem Salz die Base (Kation) ohne die zugehörige Säure (Anion) zurückhalten kann. Oft wird WAY als der Entdecker des Ionenaustausches betrachtet. Er schreibt jedoch selbst⁶: «Mr. THOMPSON's experiments are published in another part of the present journal; and although, had the extent of his inquiries been known to me at the time of commencing my experiments, the whole subject would probably have been left in his hands, the agricultural public has in the perfect concordance of result obtained by two experimenters, ... every guarantee of the perfect accuracy and truthfulness of that result.» Wenn man schon einen einzelnen als Entdecker des Ionenaustausches bezeichnen möchte, so mit gutem Recht den bescheidenen SPENCE.

3. Untersuchungen vorwiegend agrikultur- und kolloid-chemischer Natur

Es waren vor allem Agrikulturchemiker, die sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts für den

Ionenaustausch interessierten. Die zahlreichen Untersuchungen brachten jedoch nur einen geringen Fortschritt. Es mögen nur einige Arbeiten angeführt werden.

EICHHORN¹ zeigte u. a., daß beim *Zeolithmineral Chabasit* Ca^{++} gegen 2Na^+ ausgetauscht werden kann. Der Vorgang, der wegen der winzigen Poren des Minerals langsam erfolgt, ist *reversibel*. Bis heute sind die Zeolithe beliebte Untersuchungsobjekte geblieben. Oft bezeichnet man allgemein anorganische und organische Ionenaustauscher als Zeolithe. – Er beobachtete ferner, daß auch die *Humusstoffe* des Bodens zum Ionenaustausch befähigt sind². – Fleißige Messungen stammen u. a. von HENNEBERG und STOHMANN³, PETERS⁴, FRANK⁵ und PILLITZ⁶. PETERS meint: «Die Absorption ist bedingt durch die Flächenanziehung, welche die Moleküle der Erde ausüben. Zu der Absorption von Basen aus Salzen ist eine chemische Umsetzung mit den Bestandteilen der Erde notwendig, welche durch die Mitwirkung der großen, von der Erde auf die Basis ausgeübten (prädisponierenden) Anziehung ermöglicht wird.» – PILLITZ scheint ohne Kenntnis früherer Arbeiten das Ionenaustauschvermögen des Bodens neu entdeckt zu haben. LEMBERG⁷ gelang es, die K-Ionen des Leuzits durch Na-Ionen zu ersetzen. Es wurde auf diesem Wege Analzit gebildet. – VAN BEMMELEN⁸ betrachtete als erster die *Ionenaustauscher als Kolloide*. KELLNER⁹, der erfolgreiche Forscher auf dem Gebiete der Fütterungslehre, zeigte die genaue Äquivalenz beim Ionenaustausch und beobachtete bereits, dass K-Ionen vom Ton in *nicht mehr austauschfähiger Form* gebunden werden können. In den letzten Jahren ist über eine solche Fixierung, die auch bei Mg- und anderen Ionen auftritt, viel gearbeitet worden¹⁰.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts führte GANS¹¹ eine Reihe wertvoller Arbeiten aus. Eingehend beschäftigte er sich mit der *Synthese von Alumosilikaten*, die er Permutite nannte, da sie Salze zu «permutieren» vermögen. Er stellte die Ionenaustauscher nach zwei Methoden her: durch Flockungsreaktionen; ähnlich wie WAY, und durch Schmelzen von Quarz, Ton und Soda. Er interessierte sich auch für die physikalische Seite des Ionenaustausches und erkannte klar das weite Anwendungsgebiet der Permutite.

¹ H. EICHHORN, Pogg. Ann. Phys. Chem. 105, 126 (1858).

² H. EICHHORN, Landw. Jb. 4, 1 (1875).

³ W. HENNEBERG und F. STOHMANN, Ann. Pharm. 107, 152 (1858).

⁴ E. PETERS, Landw. Versuchsstat. 2, 113 (1860).

⁵ A. FRANK, Landw. Versuchsstat. 8, 45 (1866).

⁶ W. PILLITZ, Z. anal. Chem. 14, 55 und 283 (1875).

⁷ J. LEMBERG, Z. Dtsch. geol. Ges. 22, 335 (1870); 28, 519 (1876).

⁸ J. M. VAN BEMMELEN, Landw. Versuchsstat. 8, 255 (1866); 21, 135 (1878); 23, 265 (1879); 35, 69 (1888); *Die Absorption* (Dresden 1910).

⁹ O. KELLNER, Landw. Versuchsstat. 33, 349 und 359 (1887).

¹⁰ Siehe: C. E. MARSHALL, *Colloid Chemistry of the Silicate Minerals* (New York, 1949).

¹¹ R. GANS (GANSSEN), Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26, 179 (1905). Patente.

¹ J. LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. 94, 373 (1855).

² E. A. FISHER, Trans. Faraday Soc. 17, 305 (1922).

³ G. GAZZERI, 1819; R. LAMBRUSCHINI, 1830; J. P. BRONNER, 1836; vgl. P. EHRENBURG, *Bodenkolloide* (Dresden 1918). – D. N. PRJANISCHNIKOW, *Düngerlehre* (Berlin 1923).

⁴ G. GAZZERI, *Neue Theorie des Düngers* (Leipzig 1823), zit. von A. ORTH, Landw. Versuchsstat. 16, 56 (1873).

⁵ C. SPRENGEL, Kastners Arch. ges. Naturlehre 8, 145 (1826), ref. von S. A. WAKSMAN, Humus. Baltimore, 1936, p. 37 und 468.

⁶ J. T. WAY, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850). – A. VOELCKER, ib. [2], 14, 809 (1878).

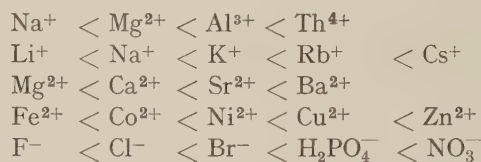
Eine wesentliche Vertiefung unserer Kenntnisse des Ionenaustausches brachten vor allem die kolloidchemischen Untersuchungen von G. WIEGNER¹ und H. PALLMANN² und ihren zahlreichen Mitarbeitern (u.a. H. JENNY, A. RENOLD, N. CERNESCU, A. SOUVIRON, R. L. MITCHELL, P. SZIGETI, L. WEISZ, K. W. MÜLLER, M. TOKUOKA, E. GRAF, H. ZADMARD, H. HAMDI). Am Zürcher Agrikulturchemischen Institut wurden vor allem an Tonen, Zeolithen, Permutiten und Humusstoffen Untersuchungen ausgeführt. Es wurde die Bedeutung der *Wertigkeit, Hydratation und Größe der Ionen* und der Einfluß des *morphologischen Aufbaus des Umtauschkörpers* erkannt. JENNY³ setzte seine in Zürich begonnene Arbeit erfolgreich in den USA. fort. Dort hat sich vor allem noch KELLEY⁴ mit dem Ionenaustauschvermögen der Tone beschäftigt. – Eingehende Arbeiten über den Ionenaustausch von Tonen und synthetischen Austauschern stammen von HISSINK, MATTSON und WIKLANDER⁵.

Es ist merkwürdig, daß erst spät und nur langsam erkannt wurde, daß sich *Tone wie Säuren*⁶ bzw. Salze verhalten. Die Metallkationen können durch Wasserstoffionen ersetzt werden und umgekehrt. Für die saure Reaktion von Ton können auch die Gegenionen Fe^{3+} und Al^{3+} verantwortlich sein⁷. RICE und USUGI⁸ stellten fest, dass H-Ton die Zuckerinversion katalytisch beschleunigen kann. BRADFIELD⁹ stellte durch Sedimentation und Elektrodialyse reinen H-Ton (Beidellit) her. Bei der potentiometrischen und konduktometrischen Titration verhielt er sich weitgehend analog einer niedermolekularen, schwachen Säure. PALLMANN¹⁰ zeigte, daß eine Suspension von elektrodialysiertem Ton saurer als das tonfreie Ultrafiltrat ist. Die Tonteilchen sind also von aktiven Wasserstoffionen umgeben. Dieser Suspensionseffekt hat allgemeine Gültigkeit für kolloide und hochmolekulare Elektrolyte. – Grobdisperse Kationenaus-

tauscher in der Säureform bewirken ein tiefes p_{H} , wenn sie mit Wasser um eine Glaselektrode gerührt werden¹. Wenn das Rühren unterbrochen wird, sedimentieren die Austauschpartikel rasch, und die überstehende Flüssigkeit ist neutral. Analog verursachen Anionenaustauscher mit OH-Gegenionen beim Rühren einen starken p_{H} -Anstieg.

Der saure Charakter der Tone, die sich als kristallin² erwiesen haben, wird auf Restvalenzen an Ecken und Kanten des Gitters und auf Substitution im Gitter (z.B. Al^{3+} anstelle von Si^{4+}) zurückgeführt³. Es ist bisher jedoch noch nicht völlig gelungen, den Elektrolytcharakter der Tone aus der Konstitution zu verstehen. Elektronentheoretische Überlegungen⁴ wurden erst in geringem Umfang angestellt.

Eingehend hat man sich mit den *Haftfestigkeiten der verschiedenen Ionen* am Austauscher beschäftigt. Die gleiche Ionenart scheint selbst an einem Austauscher mit verschiedenen Bindungsenergien zu haften. – WIEGNER zeigte, daß hier, wie bei vielen kolloidchemischen Erscheinungen, die Ionenreihen von SCHULZE-HARDY und HOFMEISTER Gültigkeit haben. Je höher ein Ion geladen und je geringer es hydratisiert ist, desto stärker wird es eingetauscht, desto größer ist also seine «Haftfestigkeit»: z.B.



Das verschiedene Verhalten der Ionen ist noch weitgehend ungeklärt. Nach BÄR und TENDELOO⁵ kann die Polarisierbarkeit der Ionen zum Verständnis herangezogen werden. Wertvoll erscheint die Bestimmung der Leitfähigkeit von Ionenaustauscherschichten zur Charakterisierung der Haftfestigkeiten⁶.

Auf den Austausch haben auch die Ionen mit gleichem Ladungssinn wie die Teilchenoberfläche einen gewissen Einfluß⁷. – Die Haftfestigkeit eines Ions hängt auch von der Art und Menge anderer Gegen-

¹ G. WIEGNER, J. Landw. 60, 111 und 197 (1912). – ZSIGMONDY-Festschrift, p. 341 (Dresden 1925); J. Soc. Chem. Ind. 50, 65 T (1931); Trans. Third Internat. Congr. Soil Sci. 3, 5 (1936); 9. Int. Kongr. Chem., Madrid 7 (1934).

² H. PALLMANN, Bodenkundl. Forsch. 6, 21 (1938); Erdbaukuns Eidg. Techn. Hochschule, Zürich 1938.

³ H. JENNY, Koll. Beih. 23, 428 (1927); J. Phys. Chem. 36, 2217 (1932). – H. JENNY und R. F. REITEMEIER, ib. 39, 593 (1935).

⁴ W. P. KELLEY, Cation Exchange in Soils (New York, 1948).

⁵ D. J. HISSINK, Trans. Faraday Soc. 20, 1 (1925). – S. MATTSON, Soil Sci. 28, 179 (1929) usw. – S. MATTSON und L. WIKLANDER, Trans. Faraday Soc. 36, 306 (1940). – L. WIKLANDER, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 14, 1 (1946).

⁶ J. M. VAN BEMMELEN, Landw. Versuchsstat. 21, 135 (1878). – G. LEMBERG, Z. Dtsch. geol. Ges. 40, 649 (1888). – P. DE MONDÉSIR, C. r. 115, 316 (1892). – G. DAIKUHARA, Bull. centr. Agr. Exp. Stat. Japan 2, 1 (1914).

⁷ H. KAPPEN, Bodenazidität (Berlin 1929). – H. PAVER und C. E. MARSHALL, J. Soc. Chem. Ind. 53, 750 T (1934). – J. N. MUKHERJEE et al., J. Coll. Sci. 2, 247 (1947); 3, 437 (1948).

⁸ F. E. RICE und S. USUGI, Soil Sci. 5, 333 (1918).

⁹ R. BRADFIELD, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2669 (1923). – E. RAMANN, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 4, 217 (1925). – W. P. KELLEY und S. M. BROWN, Soil Sci. 21, 289 (1926).

¹⁰ H. PALLMANN, Koll. Beih. 30, 334 (1930).

¹ H. JENNY, J. Coll. Sci. 1, 33 (1946).

² S. B. HENDRICKS und W. H. FRY, Soil Sci. 29, 457 (1930). – W. P. KELLEY, W. H. DORE und S. M. BROWN, Soil Sci. 31, 25 (1931).

³ C. E. MARSHALL, Z. Krist. 91 A, 433 (1935). – S. B. HENDRICKS, Ind. Eng. Chem. 37, 625 (1945). – C. E. MARSHALL, Colloid Chemistry of the Silicate Minerals (New York, 1949). – R. K. SCHOFIELD, J. Soil Sci. 1, 1 (1949).

⁴ A. J. PUGH, Soil Sci. 37, 403 (1934). – H. WEIL-MALHERBE und J. WEISS, J. Chem. Soc. 1948, 2164. – L. PAULING, Nature of the Chemical Bond p. 396 (Ithaca, N.Y., 1948).

⁵ A. L. S. BÄR und H. J. C. TENDELOO, Koll. Beih. 44, 97 (1936).

⁶ E. HEYMANN und I. J. O'DONNELL, J. Coll. Sci. 4, 395 und 405 (1949).

⁷ E. UNGERER, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 18, 342 (1930); 23, 353 (1932); vgl. T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, J. Chem. Soc. 1949, 1190.

ionen ab. Von K-H-Ton ist das Kaliumion leichter ablösbar als von K-Na-Ton¹. – Die Sonderstellung des *Wasserstoffions*² ist wohl vor allem darauf zurückzuführen, daß auch kovalente Bindung am Austauscher vorkommt. Gerade die Tone sind ziemlich schwache Säuren; daher steigt bei ihnen auch das Austauschvermögen mit steigendem p_H deutlich an³. – *Schwermetallionen*⁴ und *organische Kationen*⁵, wie Alkaloide, Farbstoffe und Eiweiße, haften sehr fest. Tonsalze organischer Basen wurden bereits im letzten Jahrhundert beschrieben⁶.

Die *Konstitution des Umtauschkörpers* ist selbstverständlich von großem Einfluß auf das Austauschvermögen⁷. MATTSON⁸ zeigte, daß bei natürlichen und synthetischen Alumosilikaten mit steigendem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis bis zu einem Maximum das Austauschvermögen für Kationen ansteigt. Erst im stark sauren Gebiet sind die Tonpartikel positiv aufgeladen. Die Fixierung von Anionen, besonders Phosphat, an Tonen ist noch weitgehend unverständlich⁹. – Im Gegensatz zum locker gebauten, innendispersen Montmorillonit nimmt die Umtauschkapazität des kompakten Kaolinit, der nur äußere Oberflächen besitzt, beim Mörsern stärker zu¹⁰. – Beim Kaolinit erfolgt der Umtausch rasch, bei Montmorillonit und Permutit wegen der langen Diffusionswege langsam. CERNESCU¹¹ konnte zeigen, daß beim feinporigen Chabasit folgende Reihenfolge für die Alkaliionen beim Eintausch gilt:



Von Li^+ bis K^+ gilt die lyotrope Ionenreihe. Für einen Eintausch der großen Rb^+ - und Cs^+ -Ionen sind jedoch die Hohlräume des Chabasitkristalls zu klein. Ähnliche «Siebwirkungen» wurden auch bei substituierten Ammoniumkationen an Chabasit und bei Farb-

stoffanionen an synthetischen Anionenaustauschern¹ gefunden. – Bei Ultramarin können nach JAEGER² wahrscheinlich nur die nackten Ionen ohne Wassermantel eindringen, das kleine Li^+ leichter als das größere Cs^+ . Es gilt hier:



Für die Erdalkaliionen fand JENNY³ bei Permutiten eine Umkehrung der lyotropen Ionenreihe.

Durch *Dehydratation der Ionen* und *Entquellung des Ionenaustauschers* kann die Ionenverteilung stark beeinflusst werden. Bei starren Austauschern tritt durch Alkoholzusatz nur Dehydratation der Ionen ein. Nach Versuchen von A. SOUVIRON⁴ nimmt dadurch bei Ca-Permutit der Eintauch von Alkaliionen zu, und der Unterschied zwischen Na^+ und Cs^+ verschwindet. – Je stärker ein Austauscher gequollen und je weniger vernetzt er ist, desto geringer sind nach SAMUELSON⁵ die Unterschiede zwischen Ionen gleicher Wertigkeit. Das Gerüst des Austauscherpartikels ist um so stärker gequollen, je höher es aufgeladen ist⁶. Durch Entquellung von Casein wurde die Austauschfähigkeit stark vermindert⁷. – Auch bei höheren Temperaturen verwischen sich nach JAEGER⁸ die Unterschiede zwischen verschiedenen Ionen.

Noch recht unverständlich sind die *Hysteresis-Erscheinungen*⁹, die bei dichten Austauschern und beim Arbeiten mit Gegenionen verschiedener Wertigkeit auftreten. Hier wird nicht von beiden Seiten der gleiche Zustand erreicht. Ein NH_4 -Ca-Permutit, der aus dem NH_4 -Permutit gewonnen wurde, gibt Kalziumionen leichter ab als ein Austauscher gleicher Zusammensetzung, der aus dem Ca-Permutit hergestellt wurde¹⁰. Die Gegenionen sind wohl nicht statistisch verteilt. Sterische Faktoren dürften hier wirksam sein.

Durch die Oberflächendiffusion der Ionen kann es zum *Kontaktaustausch*¹¹ direkt zwischen zwei Austauscherpartikeln kommen. Ein solcher Vorgang soll

¹ H. JENNY und A. D. AYERS, Soil Sci. 48, 443 (1939).

² G. WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. 50, 103 T (1931). – C. E. MARSHALL und R. S. GUPTA, ib. 52, 433 T (1933).

³ R. BRADFIELD, Soil Sci. 17, 411 (1924).

⁴ G. AUSTERWEIL, J. Soc. Chem. Ind. 53, 185 T (1938). – C. A. BOWER und E. TRUOG, Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 5, 86 (1940). – H. JENNY und M. M. ENGABALY, J. Phys. Chem. 47, 399 (1943).

⁵ J. C. WHITMORE, J. Biol. Chem. 56, 751 (1923). – E. UNGERER, Koll. Z. 36, 228 (1925). – N. C. CERNESCU, Diss. Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1933). – L. E. ENSMINGER und J. E. GIESEKING, Soil Sci. 48, 467 (1939). – T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, J. Chem. Soc. 1949, 1208.

⁶ F. FALCK, 1877; J. SOYKA, 1888, ref. von P. EHRENBERG, Bodenkolloide (Dresden 1918).

⁷ H. PALLMANN, Bodenkundl. Forsch. 6, 21 (1938). – P. SCHACHTSCHABEL, Koll. Beih. 51, 199 (1940).

⁸ S. MATTSON, Soil Sci. 25, 289 (1928). – E. BIESALSKI, Z. anorg. Chem. 160, 107 (1927).

⁹ L. A. DEAN, Adv. Agronomy 1, 391 (1949). – M. M. MORTLAND und J. E. GIESEKING, Soil Sci. 68, 391 (1949).

¹⁰ P. W. KELLEY, W. H. DORE und S. M. BROWN, Soil Sci. 31, 25 (1931). – G. AUSTERWEIL, Bull. Soc. Chim. [4], 59, 729 (1932). – U. HOFMANN und W. BILKE, Koll. Z. 77, 238 (1936).

¹¹ N. C. CERNESCU, Diss., Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1933). – G. WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. 50, 65 T (1931).

¹ R. W. RICHARDSON, Nature 164, 916 (1949).

² F. M. JAEGER, Trans. Faraday Soc. 25, 320 (1929).

³ H. JENNY, Koll. Beih. 23, 428 (1927).

⁴ G. WIEGNER und H. JENNY, Koll. Z. 42, 268 (1927). – G. WIEGNER und K. W. MÜLLER, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 14, 321 (1929). – T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, J. Chem. Soc. 1949, 1211.

⁵ O. SAMUELSON, Diss. (Stockholm 1944), ref. in F. C. NACHOD, Ion Exchange, p. 22 (New York 1949).

⁶ W. KUHN, Exper. 5, 318 (1949). – A. KATCHALSKI, ib. 5, 319 (1949). – W. KUHN et al., Nature 165, 514 (1950). – J. W. BREITENBACH und H. KARLINGER, Mh. Chem. 80, 312 (1949). – J. L. MONGAR und A. WASSERMANN, Nature 159, 746 (1947).

⁷ E. GRAF, Koll. Beih. 46, 237 (1936).

⁸ F. M. JAEGER, Trans. Faraday Soc. 25, 320 (1929).

⁹ F. W. HISSCHEMÖLLER, Rec. Trav. chim. 40, 394 (1921). – A. P. VANSELOW, Soil Sci. 33, 95 (1932). – J. B. FERGUSON et al., Can. J. Res. B 14, 243 (1936); 15, 103 (1937). – H. F. WALTON, J. Phys. Chem. 47, 371 (1943). – G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2818 (1947). – E. I. ACKEROYD und G. BROUGHTON, J. Phys. Chem. 42, 343 (1938).

¹⁰ A. RENOLD, Koll. Beih. 43, 1 (1935).

¹¹ H. JENNY und R. OVERSTREET, Proc. Nat. Acad. Sci. 24, 384 (1938); J. Phys. Chem. 43, 1185 (1939); Soil Sci. 47, 257 (1939).

sich zwischen Bodenpartikel und Pflanzenwurzel abspielen¹.

Zahlreiche Forscher – GEDROIZ² von 1912 an – interessierten sich für die *Beziehungen zwischen der Art der Gegenionen und den Bodeneigenschaften*. Ca-Ton ist schwerer durch Wasser dispergierbar und elektrolytempfindlicher als Na-Ton. Für die Landwirtschaft ist ein gut gekrümelter Boden, bei dem Ton und Humus weitgehend durch Ca-Ionen abgesättigt sind, erwünscht³. Der Ingenieur kann andererseits Na-Ton, der sich in Einzelkornstruktur befindet und nach Verschlammung wenig durchlässig ist, bevorzugen. So zeigte beispielsweise eine Süßwasserlagune auf Treasure Island (San Franzisko) einen zu starken Wasserabfluß. Ein außerordentlich billiges Gegenmittel wurde darin gefunden, das Süßwasser nur während einiger Tage durch Meerwasser zu ersetzen⁴. Die erwünschte Wirkung war durch Ionenaustausch – Ersatz der Ca-Ionen durch Na-Ionen – erreicht worden.

4. Synthetische organische Ionenaustauscher

Im Laufe der Zeit wurden ständig neue Stoffe mit Ionenaustauschereigenschaften durch mehr oder weniger systematisches Suchen aufgefunden. – Die *anorganischen Kationenaustauscher* wie Tone, Zeolithe, Grünsande (Glaukonit) und Permutite hatten sich alle als sehr instabil bei alkalischer und besonders saurer Reaktion erwiesen. Auch ihre mechanischen Eigenschaften sind unbefriedigend. Von *anorganischen Anionenaustauschern* waren u. a. Sesquioxidhydrate, Borate und Wolframate zweiwertiger Metalle und Hydroxylapatit bekannt geworden. – *Organische Naturstoffe*, wie Humus⁵, Torf, Kohle⁶ und Eiweiße waren für praktische Zwecke wenig geeignet. Man ging daher dazu über, *Derivate hochmolekularer, organischer Naturstoffe* zu gewinnen. Oxydierte und sulfonierte Kohlen zeigten interessante Eigenschaften als Kationenaustauscher⁷. Es wurden u. a. auch Derivate von Zellulose⁸, Lignin⁹ und Kautschuk¹⁰ studiert.

1935 erschien eine epochemachende Arbeit mit dem Titel *Absorption Properties of Synthetic Resins* von B. A. ADAMS und E. L. HOLMES¹. Die Leistung dieser beiden Engländer kommt der ihrer Landsleute, die 1850 den Ionenaustausch fanden, mindestens gleich. Währenddem die Arbeiten von SPENCE, THOMPSON und WAY jedoch nur ganz allmählich Früchte trugen, lösten die Untersuchungen von ADAMS und HOLMES eine stürmische, weltweite Entwicklung nach Art einer Kettenreaktion aus. Sie zeigten, wie man durch *zielbewußte Polykondensation* aus geeigneten niedermolekularen Bausteinen *thermostabile Kunstharze* synthetisieren kann, die wegen ihres Reichtums an sauren oder basischen Gruppen als Kationen- bzw. Anionenaustauscher verwendbar sind. Diese Austauschharze haben den Charakter von *Hauptvalenzgelen*. Die Grundpatente dieser Entdeckung gehören dem Departement of Scientific and Industrial Research. Im Chemical Research Laboratory, Teddington, in dem ADAMS und HOLMES ihre Pionierarbeit vollbrachten, wird auch heute noch intensiv über den Ionenaustausch gearbeitet². Man interessiert sich vor allem für die Beziehungen zwischen Konstitution und Ionenaustauschvermögen polymerer Verbindungen.

Durch die Ergebnisse der sich rasch entwickelnden makromolekularen Chemie sind diese Erfolge möglich geworden. Man wußte, daß durch *Polykondensation* oder *Polymerisation* dreidimensionale Hauptvalenzgele aufgebaut werden können. Reagieren Moleküle mit je nur einer reaktionsfähigen Gruppe (monofunktionell) miteinander, so entstehen niedermolekulare Produkte. Bei Reaktionen bifunktioneller Moleküle untereinander können lange Fadenmoleküle entstehen. Zur Bildung von kovalenten Netzstrukturen müssen neben bifunktionellen, wenigstens in geringer Menge, auch trifunktionelle Moleküle zur Verfügung stehen³. So führt die Polykondensation von bifunktionellem Phthalsäureanhydrid mit trifunktionellem Glycerin⁴ zur Vernetzung, ebenfalls die Polymerisation von bifunktionellem Styrol mit tetrafunktionellem Divinylbenzol⁵. – Sowohl Polykondensations- als auch Polymerisationsreaktionen eignen sich zur Synthese von Ionenaustauschern.

ADAMS und HOLMES verwendeten *polyfunktionelle Bausteine mit dissoziationsfähigen Gruppen* zur Synthese von Austauschharzen. Kationenaustauscher gewannen sie durch Polykondensation z. B. von Phenol-sulfosäure und Formaldehyd und Anionenaustauscher von Phenylendiamin und Formaldehyd.

¹ N. M. COMBER, J. Agr. Sci. 12, 363 (1922). – J. MØLLER, Koll. Beih. 46, 1 (1937). – D. R. HOAGLAND, *Inorganic Nutrition of Plants* (Waltham, Mass., 1944).

² K. K. GEDROIZ, *Der absorbierende Bodenkomplex* (Dresden 1929).

³ D. J. HISSINK, Landw. Versuchsstat. 81, 377 (1913). – L. D. BAYER, Soil Physics (New York, 1948).

⁴ H. F. WINTERKORN, J. Geol. 50, 291 (1942). – E. A. HAUSER und D. S. LE BEAU in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. 6, 191 (1946).

⁵ S. ODÉN, Koll. Beih. 11, 75 (1919).

⁶ F. FISCHER und W. FUCHS, Brennstoff-Chem. 8, 291 (1927).

⁷ Patente von O. LIEBKNECHT (1936) und P. SMIT (1939). – H. L. TIGER, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 60, 315 (1938). – Graphitsäure: U. HOFMANN und W. RÜDORFF, Trans. Faraday Soc. 34, 1017 (1938). – H. THIELE, Koll. Z. 80, 1 (1937). – H. HAMDI, Koll. Beih. 54, 554 (1943).

⁸ C. L. HOFFPAUR und J. D. GUTHRIE, J. Biol. Chem. 178, 207 (1949).

⁹ W. LAUTSCH, Die Chemie 57, 149 (1944).

¹⁰ P. MASTAGLI, G. AUSTERWEIL und Z. ZAFIRIADIS, C. r. 230, 298 (1950).

¹ B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, J. Soc. Chem. Ind. 54, 1 T, (1935).

² N. E. TOPP und K. W. PEPPER, Chem. and Ind. 1949, 12; Nature 163, 235 (1949); 165, 232 (1950).

³ P. J. FLORY, Chem. Rev. 39, 137 (1946).

⁴ R. H. KIENLE und A. G. HOVEY, J. Amer. Chem. Soc. 51, 509 (1929).

⁵ H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. 67, 1164 (1934).

Die Synthese von Ionenaustauschern wurde intensiv und erfolgreich von GRIESSBACH¹ und seinen Mitarbeitern in der Farbenfabrik Wolfen der I. G. Farben AG. studiert. Bald kamen in Deutschland auch wertvolle organische Ionenaustauscher unter dem Namen «Wofatite» auf den Markt. Große Fortschritte wurden dann vor allem in den USA.² erzielt. Eine Anzahl von Firmen beschäftigt sich in diesem Land mit der Herstellung von Ionenaustauschern (u.a. American Cyanamid Co., Chemical Process Co., The Dow Chemical Co., General Electric Corp., Infilco Inc., Liquid Conditioning Corp., National Aluminate Corp., The Permutit Co., Rohm & Haas Co.) Über die Konstitution der Austauschharze liegen kaum wissenschaftliche Untersuchungen vor.

Das Gerüst der synthetischen organischen Austauscher besteht vor allem aus kovalent verbundenen C-Atomen, evtl. auch N-Atomen (Amine). Die dissoziationsfähigen Gruppen sitzen entweder an aliphatischen oder aromatischen Gerüstelementen. Kationenaustauscher tragen Gruppen wie $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ oder phenolische $-\text{OH}$; Anionenaustauscher besitzen Gruppen wie $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NR_1R_2 , oder sie stellen stark dissoziierte quaternäre Ammoniumbasen dar.

Die organischen Ionenaustauscher des Handels zeichnen sich durch *hohe Austauschkapazität* von etwa 150–1100 Milliäquivalent pro 100 g Harz aus; dies entspricht Äquivalentgewichten von etwa 700–900. Ähnliche Werte werden auch von Humusstoffen und synthetischen Alumosilikaten erreicht. Zum Vergleich seien die Austauschkapazitäten einiger Kationenaustauscher zeigender Mineralien angeführt: Feldspäte 2–5 Milliäquivalent pro 100 g, Kaolinite 3–15, Grünsande 10–20, Illite 20–40, Montmorillonite 50–150 und Chabasit ca. 400.

Gute Kunstharaustauscher bieten, abgesehen von der hohen Austauschkapazität, noch verschiedene andere Vorteile: hohe Stabilität gegenüber Säuren und Alkalien, Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol usw., Resistenz gegenüber höheren Temperaturen, Beständigkeit gegenüber mechanischen Einwirkungen, hohe Austauschgeschwindigkeit, Austauschvermögen in einem weiten p_{H} -Bereich und leichte Regenerierbarkeit. Das begrenzt quellbare Maschenwerk soll nicht zu feine Poren enthalten, da sonst die Diffusionshemmung zu groß ist. Bei den synthetischen Harzen kann nicht nur die Größe, Form und Porosität der Austauscherpartikeln, sondern der gesamte chemische Aufbau nach Wunsch eingestellt werden. Es sind bereits eine große

Menge von Spezialharzen mit spezifischem Ionenaustauschvermögen auf dem Markt. An der Gewinnung noch selektiver wirkender «tailor made resins»¹ wird intensiv gearbeitet. – In Zukunft wird man auch hochmolekulare Verbindungen mit spezifischen Komplexbindungs- und Adsorptionsvermögen (Silikagele nach PAULING) synthetisieren². – CASSIDY³ ist es bereits gelungen, Polyvinylhydrochinon zu gewinnen, das reversibel oxydier- und reduzierbar ist («electron exchange resin»).

5. Verteilung der Ionen zwischen Austauscher und Lösung

Bei physikalisch-chemischen Untersuchungen mit Ionenaustauschern wurde meist nicht berücksichtigt, daß gutdefinierte, einheitliche Materialien verwendet werden sollten. Nur dann sind z.B. auswertbare Titrationskurven⁴ zu erwarten. Daher sind von den zahllosen Versuchen, die sich mit der Ionenverteilung zwischen Austauscher und Lösung befassen, nur ein geringer Teil heute noch von Interesse.

Bereits wenige Jahre nach den Arbeiten WAYS sprach man vom Gleichgewichtszustand von Ionenaustauschprozessen und versuchte, die Abhängigkeit der aufgenommenen «Basenmenge» von der Konzentration der Lösung mathematisch zu fassen. BOEDECKER⁵ meinte, daß die adsorbierte Ionenmenge proportional der Wurzel aus der Elektrolytkonzentration der Lösung – und zwar der anfänglichen Konzentration, nicht der nach der Gleichgewichtseinstellung – sei. Es wurden dann noch sehr viele *empirische Gleichungen* aufgestellt. WIEGNER⁶, der besonders anfangs den Ionenaustausch eher als physikalische Erscheinung betrachtete, verwandte eine der BOEDECKER-FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme verwandte Funktion zur Darstellung der Resultate. VAGELER und WOLTERSdorff⁷ bedienen sich einer Funktion, die der LANGMUIRSchen Adsorptionsformel nahesteht. Wiederholt hat man die verschiedenen Gleichungen miteinander in bezug auf Konstanz der Parameter verglichen⁸. Die empirischen Formeln, die alle erhebliche Mängel aufweisen, sind zum Teil zur mathematischen Beschreibung der Er-

¹ F. J. MYERS in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. **6**, 117 (1946). – E. R. TOMPKINS, J. Chem. Ed. **26**, 32 und 92 (1949).

² Chem. Eng. News **28**, 1199 (1950). – D. E. WEISS, Nature **166**, 66 (1950).

³ H. G. CASSIDY, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 402 (1949). – I. H. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, ib. **71**, 407 (1949).

⁴ P. H. GREGOR und J. I. BREGMAN, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2370 (1948).

⁵ C. BOEDECKER, J. Landw. **3**, 48 (1859).

⁶ G. WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. **50**, 103 T (1931). – H. JENNY, Koll. Beih. **23**, 428 (1927). – G. WIEGNER und H. JENNY, Koll. Z. **42**, 268 (1927). – G. WIEGNER und K. W. MÜLLER, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A **14**, 321 (1929). – A. RENOLD, Koll. Beih. **43**, 1 (1935). – E. GRAF, Koll. Beih. **46**, 229 (1937).

⁷ P. VAGELER und J. WOLTERSdorff, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A **15**, 329 (1930).

⁸ L. WEISZ, Diss. Eidg. Techn. Hochschule, (Zürich 1932). – P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932). – C. E. MARSHALL und R. S. GUPTA, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 433 T (1933).

¹ R. GRIESSBACH, Angew. Chem. **52**, 215 (1939); Z. Ver. Dtsch. Chem. Beih. **31**, 1 (1939).

² E. I. ACKEROYD und G. BROUGHTON, J. Phys. Chem. **42**, 343 (1938). – G. AUSTERWEIL, Bull. Soc. Chim. [5] **6**, 55 (1939). – R. J. MYERS *et al.*, Ind. Eng. Chem. **33**, 697 und 1270 (1941). – W. C. BAUMAN *et al.*, Ind. Eng. Chem. **38**, 46 (1946); J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2830 (1947); Ind. Eng. Chem. **40**, 1350 (1948); zahlreiche Patente.

gebnisse brauchbar. Noch bis vor wenigen Jahren wurde fast stets auf eine theoretisch fundierte Gleichgewichtsformulierung der Versuchsergebnisse verzichtet. MARSHALL¹ schreibt noch 1949 in Erkenntnis der theoretischen Schwierigkeiten: "However, until a truly quantitative theory becomes available, the WIEGNER concept has the great advantage of affording a simple mental picture."

Charakteristisch für Ionenaustauschprozesse ist die geringe Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes von der Temperatur. – TREADWELL² erkannte, daß die freie Energie des Austauschvorganges vor allem als Differenz der Hydratationsenergien der austauschenden Ionen anzusehen ist. Je kleiner die freie Energie der Hydratation eines Ions ist, desto stärker wird es vom Austauscher festgehalten³.

Lange Zeit war experimentell nicht eindeutig klar, ob die Ionenverteilung von der Verdünnung abhängig ist oder nicht. Man war daher vorherrschend gegen eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Mehr und mehr Versuche zeigten dann jedoch, daß beim Austausch zwischen Ionen verschiedener Wertigkeit das höherwertige Ion um so stärker eingetauscht wird, je verdünnter die Lösung ist⁴. Aus verdünnten Lösungen nehmen Kationenaustauscher «selektiv» Ca-Ionen auf (Wasserenthärtung); durch Meerwasser oder konzentrierte Kochsalzlösungen läßt sich leicht das Ca⁺⁺ durch 2 Na⁺ ersetzen. Dieses Verhalten ist durch geeignete Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ohne weiteres qualitativ verständlich. Die quantitative Beschreibung der Ergebnisse mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes bereitete jedoch größte Schwierigkeiten.

Als erster hat GANS⁵ das Massenwirkungsgesetz auf den Ionenaustausch angewandt. Er betont, daß die Konzentration der adsorbierten Ionen nicht wie die unlöslichen Niederschläge bei doppelten Umsetzungen als inaktiv angesehen und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden dürfen. Wegen unbefriedigender Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wurden kompliziertere Formeln, die dem Massenwirkungsgesetz nachgebildet waren, verwendet⁶. ROTHMUND und KORNFELD⁷ betrachten den Ionen-

austausch als heterogenes Gleichgewicht. Ihre an das Massenwirkungsgesetz angelehnten Gleichungen enthalten Potenzen der Konzentrationen der adsorbierten Ionen. – AUSTERWEIL¹ berechnet Verteilungskoeffizienten. MATTSON² und viele andere wenden das DONNAN-Gleichgewicht an.

Für den Ionenaustausch bei kolloiden Partikeln mit diffusen Gegenionenwolken stellte JENNY³ eine kinetisch-statistische Theorie auf. Seine Formeln gestatten, die Ionenverteilung bei Tonen und Humus zu beschreiben. – Bei grobkörnigen, gequollenen organischen Austauschern soll nach DAVIS⁴ im Gegensatz zu den kolloiden Materialien das Massenwirkungsgesetz anwendbar sein. Nur die ersteren besitzen scharfe Grenzflächen und sind leicht von der Lösung abtrennbar. In den gequollenen Körnern sind auch kaum niedermolekulare Elektrolyte vorhanden.

Mit einem gewissen Erfolg hat erst KERR⁵ das Massenwirkungsgesetz konsequent angewandt. Nach ihm gelten z.B. für den Austausch zwischen Na⁺ und K⁺ bzw. zwischen Na⁺ und Ca⁺⁺ folgende Beziehungen:

Konzentrationen in der Lösung: [Na⁺], [K⁺] und [Ca⁺⁺]

Konzentrationen am Austauscher: [na⁺], [k⁺] und [ca⁺⁺]

$$\frac{[na^+]}{[k^+]} = k' \frac{[Na^+]}{[K^+]}$$

$$\frac{[na^+]^2}{[ca^{++}]} = k'' \frac{[Na^+]^2}{[Ca^{++}]}$$

Die zweite Formel zeigt, daß um so mehr Ca⁺⁺ eingetauscht wird, je verdünnter die Lösung ist. – VANSELOW⁶ hebt hervor, daß die Aktivitäten an Stelle der Konzentrationen in die Formeln einzusetzen sind. Die Ionenkonzentrationen am Austauscher sind sehr hoch, meist 1 bis 6 molar. VANSELOW setzt die Aktivitäten der adsorbierten Ionen gleich deren Molenbrüchen. Seine Formeln stimmen besser als die von KERR mit den Versuchen überein. Er zeigt ausserdem, daß Austauschversuche bei kleinen Elektrolytkonzentrationen zur Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten brauchbar sind. – KJELLAND⁷ berechnete aus den Gleichgewichts-

¹ C.E. MARSHALL, *Colloid Chemistry of the Silicate Minerals* (New York 1949), p. 123.

² W.D. TREADWELL, *Helv. chim. acta* 6, 559 (1923).

³ E. J.W. VERWEY, *Rec. trav. chim.* 61, 127 (1942). – W.M. LATIMER, K.S. PITZER und C.M. SLANSKY, *J. Chem. Phys.* 7, 108 (1939).

⁴ W. KERR, *Soil Sci.* 26, 385 (1928). – J.R. PATTON und J.B. FERGUSON, *Can. J. Res. B* 15, 103 (1937). – S.W. MELSTED und R.H. BRAY, *Soil Sci.* 63, 209 (1947).

⁵ R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt* 26, 179 (1905); *Zbl. Min. Geol. Paläont.* 1913, 699 und 728; 1914, 273 und 299. – E. RAMANN und A. SPENGEL, *Landw. Versuchsstat.* 92, 127 (1919).

⁶ A. GÜNTHER-SCHULZE, *Z. phys. Chem.* 89, 168 (1914). – J.M. KOLTHOFF, *Koll. Z.* 30, 35 (1922).

⁷ V. ROTHMUND und G. KORNFELD, *Z. El'chem.* 23, 173 (1917); *Z. anorg. Chem.* 103, 129 (1918); 103, 215 (1919); s. auch topochemische Untersuchungen von V. KOHLSCHÜTTER in: H.W. KOHLSCHÜTTER und L. SPRENGER, *Angew. Chem.* 52, 197 (1939). – W. FEITKNECHT, *ib.* 52, 202 (1939).

¹ G. AUSTERWEIL, *C. r.* 193, 1013 (1931); *Bull. Soc. Chim.* [4] 51, 729 (1932).

² S. MATTSON, *Soil Sci.* 28, 179 (1929). – L.E. DAVIS, *Soil Sci.* 54, 199 (1942).

³ H. JENNY, *J. Phys. Chem.* 40, 501 (1936). – H. JENNY und A.D. AYERS, *Soil Sci.* 48, 443 (1939). – L.E. DAVIS, *J. Phys. Chem.* 49, 473 (1945).

⁴ L.E. DAVIS, *Soil Sci.* 59, 379 (1945). – W. JUDA und M. CARRON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3295 (1948).

⁵ H.W. KERR, *J. Amer. Soc. Agr.* 20, 309 (1928); *Soil Sci.* 26, 385 (1928).

⁶ A.P. VANSELOW, *Soil Sci.* 33, 95 (1932); *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 1307 (1932). – J. MÖLLER, *Koll. Beih.* 46, 1 (1937). – C. DU RIETZ, *Diss.*, T. H. (Stockholm 1938).

⁷ J. KJELLAND, *J. Soc. Chem. Ind.* 54, 232 T (1935).

konstanten die freien Energien. Wiederholt wurde versucht, Verbesserungen an den Massenwirkungsgesetzgleichungen anzubringen, um bessere Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zu erhalten. Theoretische Untersuchungen und exakt durchgeführte Austauschversuche an synthetischen Harzen liegen von BOYD, SCHUBERT und ADAMSON¹ und KRESSMAN und KITCHENER² vor. Es zeigten sich Beziehungen zwischen den freien Energien der Austauschvorgänge und den Radien der hydratisierten Ionen, für die Relativwerte mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ermittelt werden.

Die statistische Thermodynamik wird von KRISHNAMOORTHY, DAVIS und OVERSTREET³ zur Verfeinerung der Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes herangezogen. Sie erhalten so bessere Konstanz der Gleichgewichtskonstanten. Es werden dazu Korrekturfaktoren für die Ionen verschiedener Wertigkeit mit Hilfe von Betrachtungen über die Flächenadsorption berechnet. Dabei wird von der Überlegung ausgegangen, daß mehrwertige Ionen nicht mit beliebigen, sondern mit benachbarten, entgegengesetzt geladenen Oberflächenstellen in Wechselwirkung treten.

Die Ionenverteilung zwischen Austauscher und Lösung ist auch heute noch als weitgehend unabgeklärt zu betrachten.

Über die *Kinetik* des Ionenaustausches liegen bisher wenig genaue Messungen vor⁴. Die Reaktionsgeschwindigkeit beim Schütteln eines Austauschers mit einer Elektrolytlösung ist von sehr vielen Faktoren abhängig. Sie ist bei höherer Temperatur und bei stärkerem Rühren erhöht. Je kleiner die Austauschpartikel sind, desto größer ist die äußere Oberfläche, an der ja die Austauschreaktion stattfindet, und desto rascher erfolgt auch oft die Reaktion. Außerdem sind bei kleineren Partikeln die Diffusionswege kürzer. Es ist auch verständlich, daß sich der Ionenaustausch um so langsamer abspielt, je kleiner die Poren und Kapillaren des Austauschers sind. Dies ist durch verlangsamte Diffusion in der Partikel bedingt. Diese Iondiffusion ist außerdem um so größer, je höher der Dissoziationsgrad des Polyelektrolyten ist. Der Kationenaustausch erfolgt bei Austauschern mit schwach dissoziierten Carboxyl- oder phenolischen Hydroxyl-

gruppen viel langsamer als mit Sulfonsäureharzen. – Nach BAUMAN¹ tauscht ein H-Austauscher verschiedene monovalente Kationen annähernd gleich rasch ein. Stellt man sich jedoch von einem Austauscher Salze mit verschiedenen monovalenten Gegenionen her, so tauschen diese H⁺ um so rascher ein, je höher der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen ist. So gilt für die Geschwindigkeit folgende Ionenreihe der anfangs am Austauscher haftenden Ionen:



In verdünnten Elektrolytlösungen ist die Austauschreaktion (an den äußeren Partikeloberflächen) geschwindigkeitsbestimmend. Diese Geschwindigkeit kann als Differenz zweier Geschwindigkeiten von entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen 2. Ordnung aufgefaßt werden. – In konzentrierten Elektrolytlösungen von 0,1 molar und mehr erfolgt der Austausch praktisch sofort, und die Geschwindigkeit wird von der Diffusion der Ionen durch die Partikel kontrolliert.

Bei der Filtration einer Elektrolytlösung durch die Schicht eines Austauschers wird das Gleichgewicht ständig verschoben; es herrschen also völlig andere Verhältnisse als bei Schüttelversuchen. Die Kenntnis der Kinetik ist hier von größtem praktischen Interesse; es liegen jedoch erst wenige Untersuchungen vor². Die theoretischen Ergebnisse der Chromatographie sind zu einem großen Teil übertragbar.

6. Anwendung

Mit Hilfe von Ionenaustauschern lassen sich verschiedenste Zwecke – oft leichter als mit anderen Mitteln – erreichen, z. B. der Ersatz unerwünschter Ionen durch erwünschte, die Konzentrierung und Regeneration wertvoller Elektrolyte, die Reinigung nieder- und hochmolekularer Verbindungen, die Entionisierung von Flüssigkeiten oder die Trennung verschiedener Ionen voneinander.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden nur einige wenige Ionenaustauschprozesse praktisch benützt. Erst in den letzten Jahren sind zahlreiche neue Anwendungen hinzugekommen. Heute ist der Ionenaustausch im *Laboratorium* und in der *Industrie* eine *gewohnte Operation* wie etwa Destillation, Extraktion oder Ausfällung. Trotz einer Flut von Patenten sind neue Anwendungen in den wenigsten Fällen noch als Erfindungen zu bewerten. Einige Anwendungsbeispiele mögen den vielseitigen Nutzen der Ionenaustauscher illustrieren.

Seit den Arbeiten von GANS³ zu Beginn dieses Jahrhunderts werden durch Flockung gewonnene Alumsio-

¹ G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2818 (1947). – H. F. WALTON in F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 17.

² T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, J. Chem. Soc. 1949, 1190 und 1201.

³ C. KRISHNAMOORTHY, L. E. DAVIS und R. OVERSTREET, Science 108, 439 (1948). – C. KRISHNAMOORTHY und R. OVERSTREET, Soil Sci. 68, 307 (1949); 69, 41 und 87 (1950).

⁴ J. DU DOMAINE, R. L. SWAIN und O. A. HOUGEN, Ind. Eng. Chem. 35, 546 (1943). – F. C. NACHOD und W. WOOD, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1380 (1944). – J. E. WALTER, J. Chem. Phys. 13, 229 und 332 (1945). – G. E. BOYD, A. W. ADAMSON und L. S. MYERS, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2836 (1947). – W. C. BAUMAN und J. EICHORN, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2830 (1947). – R. KUNIN und R. J. MYERS, J. Phys. Coll. Chem. 51, 1111 (1947). – A. W. ADAMSON und J. J. GROSSMAN, J. Chem. Phys. 17, 1002 (1949).

¹ W. C. BAUMAN in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949) p. 45.

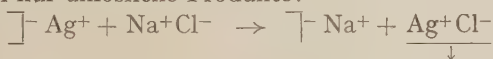
² E. R. TOMPKINS, J. Chem. Ed. 26, 32 und 92 (1949). – H. C. THOMAS in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 29.

³ R. GANS, Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26, 179 (1905).

likate und Grünsande zur *Wasserenthärtung*¹ verwendet. Für die Regeneration der Na-Form des Kationenaustauschers kommt evtl. Meerwasser in Frage². – Kartoffeln, Erbsen usw. werden beim Kochen in hartem Wasser schwer weich, da die Carboxylgruppen der pflanzlichen Zellmembran durch Ionenaustausch Ca-Ionen aufnehmen. MATTSON³ konnte zeigen, daß diese unerwünschte Reaktion durch Phytin, das die Ca-Ionen unter Komplexbindung abfängt, verhindert wird. Will man Tomaten, Erdbeeren usw. für den Transport fester machen, so erzwingt man andererseits den Ca-Eintausch in die Zellmembran durch Eintauchen der Früchte in verdünnte Kalziumchloridlösung⁴. (Ein solcher Ionenaustausch kann auch zur quantitativen Bestimmung der im Gewebe verankerten Carboxylgruppen dienen⁵.)

Zur *völligen Entionisierung des Wassers*⁶ läßt man es z.B. nacheinander durch eine Schicht eines Kationenaustauschers (H-Form) und dann eines Anionenaustauschers (OH-Form) fließen. Den ersteren kann man mit Schwefelsäure, den letzteren mit Natronlauge oft regenerieren. Außerordentliche Vorteile bieten gemischte Schichten von Kationen- und Anionenaustauschern zur Wasserentsalzung. Nur während der Regeneration werden die beiden Austauscher auf Grund ihrer verschiedenen scheinbaren Dichten getrennt⁷.

Die *Entsalzung von Meerwasser* in Rettungsbooten läßt sich mit einer wenig voluminösen Apparatur erreichen, wenn man Silbersalze synthetischer Aluminosilikate⁸ benützt. Bei Reaktion mit Kochsalz entstehen dabei nur unlösliche Produkte:



Doch auch ein Ionenaustauscher ist kein Stein der Weisen; selbst auf diesem Weg ist die Goldgewinnung aus Meerwasser bisher erfolglos geblieben⁹. Die geringen Mengen an Au-Ionen gehen übrigens rasch durch Ionenaustausch an die Wände der zur Probenahme verwendeten Glasflaschen. (Ionenaustauscher gestatten jedoch die Regeneration z.B. von Silber und Kupfer aus Industrieabfällen.)

Zur *Entfernung von Fluorionen*¹⁰ können natürliche und synthetische Hydroxylapatite dienen. Die Fluorionen treten an die Stelle der etwa gleich großen Hydroxylionen. Durch einen solchen Anionenaus-

tausch können die Zähne geschädigt werden. Knochen im Boden zeigen eine allmähliche Fluorakkumulation, die zur Altersbestimmung¹ brauchbar sein soll.

Zum Ersatz von Na- und K-Ionen durch Ca-Ionen in *Zuckersäften* wurde schon 1896 von F. HARM (deutsches Patent) und 1903 von RÜMLER² die Verwendung von Tönen als Ionenaustauscher vorgeschlagen. Erst heute scheinen die organischen Austauschharze, wie zahlreiche Publikationen³ zeigen, Umwälzungen in den Zuckerfabriken zu bewirken. – Ähnlich kann die Laktosekristallisation aus Molke durch Entsalzung erleichtert werden. – Sehr vereinfacht wird die Entfernung von Elektrolyten bei der Reinigung hochpolymerer Verbindungen, die bisher durch Elektrodialyse, Umfällung usw. angestrebt wurde. – Bei der Gewinnung von kolloiden Kieselsäuresolen aus Wasserglas sind Kationenaustauscher, von Eisenoxydhydratsolen aus Ferrichlorid Anionenaustauscher brauchbar⁴.

Die bemerkenswertesten Erfolge der Ionenaustauscher wurden bei der *Ionentrennung* erzielt. Durch die verschiedenen «Haftfestigkeiten» der Ionen, die von Größe, Hydratation, Wertigkeit, Polarisierbarkeit und wohl noch anderen Faktoren abhängig sind, wird die Trennung möglich. Analog der Bänderung bei der klassischen Chromatographie können die Ionen nacheinander vom entgegengesetzt geladenen Austauscher eluiert werden⁵. Es läßt sich das schwächer haftende Chloridion leicht vom Sulfation⁶ trennen. Alkaliionen⁷ und selbst Ionen von Isotopen⁸ lassen sich nacheinander vom Austauscher ablösen. Die Austauschharze eignen sich auch zur Trennung organischer Elektrolyte wie von Aminosäuren⁹, Purinen¹⁰ und Enzymen¹¹. – Eine außerordentliche Verfeinerung der Methode konnte dadurch erzielt werden, daß zum Eluieren Verbindungen verwendet wurden, die mit den Ionen Komplexe bilden (complex-elution technique). Für Kationen haben sich z.B. Zitronen-, Wein- und Oxalsäure als brauchbar erwiesen. Auf diese Art wurden hervorragende Fortschritte erzielt, so z.B. die Trennung der seltenen Erden und der bei Atomspaltungen anfallenden Produkte¹², die Trennung des Ra-

¹ K. P. OAKLEY und C. R. HOSKINS, *Nature* 165, 379 (1950).

² A. RÜMLER, *Chem. Ztg.* 27, 1078 (1903).

³ J. W. MICHENER *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* 42, 643 (1950).

⁴ J. W. RYZNAR in: J. ALEXANDER, *Coll. Chem.* 6, 1113 (1946).

⁵ O. SAMUELSON, *Diss.* (Stockholm 1944), ref. in: R. KUNIN, *Anal. Chem.* 21, 87 (1949).

⁶ R. J. MYERS *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* 33, 1270 (1941).

⁷ W. E. COHN und H. W. KOHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 1986 (1948). – J. BEUKENKAMP und W. RIEMAN, *Anal. Chem.* 22, 582 (1950).

⁸ T. I. TAYLOR und H. C. UREY, *J. Chem. Phys.* 5, 597 (1937); 6, 429 (1938). – Isotope eignen sich zum Studium des Ionenaustauschs: J. W. BORLAND und R. F. REITEMEIER, *Soil Sci.* 69, 251 (1950).

⁹ A. TISELIUS *et al.*, *Exper.* 3, 21 (1947). – R. J. BLOCK in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 295. – C. S. CLEAVER und H. G. CASSIDY, *J. Amer. Chem. Soc.* 27, 1147 (1950).

¹⁰ W. E. COHN, *Science* 109, 377 (1949).

¹¹ R. J. MCCOLLOCH und Z. I. KERTÉSZ, *J. Biol. Chem.* 160, 149 (1945).

¹² Siehe *J. Amer. Chem. Soc.* 69, No. 11 (1947) mit 12 Arbeiten des *Plutonium Project* und drei weiteren Arbeiten; J. SCHUBERT und J. W. RICHTER, *ib.* 70, 4259 (1948). – W. E. COHN *et al.*, *Nucleonics* 3, No. 5, 22 (1948). – E. W. R. STEACIE und A. CAMERON, *Research* 2, 225 (1949).

¹ H. L. TIGER, *J. Amer. Water Works Assoc.* 26, 357 (1934), ref. in: *Chem. Zbl.* 1934, II, 1176. – A. S. BEHRMAN, *Ind. Eng. Chem.* 19, 445 (1927). – E. SEYB, *Chem. Fabrik* 13, 30 (1940). – E. JAAG, *Textilrundschaу* 1, 99 (1946).

² H. INGLESSEN und B. A. ADAMS, *J. Soc. Chem. Ind.* 50, 123 T (1931).

³ S. MATTSON, *Acta agr. Suecana* 2, 185 (1946).

⁴ J. D. LOCONTI und Z. I. KERTÉSZ, *Food Res.* 6, 499 (1941).

⁵ M. LÜDTKE, *Holz* 5, 338 (1942).

⁶ B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.* 54, 1 T (1935). – R. H. BEATON und C. C. FURNAS, *Ind. Eng. Chem.* 33, 1500 (1941). – H. L. TIGER und S. SUSSMAN, *ib.* 35, 186 (1943). – F. C. NACHOD und S. SUSSMAN, *J. Chem. Ed.* 21, 56 (1944).

⁷ Mixed-bed de-ionization: *Nature* 165, 794 (1950). – *Resinous Reporter* (ROHM & HAAS Co.) 9, No. 4, 18 (1948).

⁸ H. L. TIGER *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* 38, 1130 (1946).

⁹ E. BAUR, *Helv. chim. acta* 25, 1202 (1942).

¹⁰ H. ADLER *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* 30, 163 (1938).

diums vom Barium¹ und die Isolierung synthetisierter Elemente wie des Promethiums² und des Transurans Berkelium³.

Der Nutzen der Ionenaustauscher für die *analytische Chemie*, den SIEDLER⁴ schon 1909 ahnte, ist fast unübersehbar. FOLIN und BELL⁵ verwendeten bereits 1917 Permutit zur Ammoniakbestimmung im Harn. – Ionenaustauschprozesse sind auch sonst für den Analytiker von Interesse. Der an *kristallinen Salzniederschlägen* auftretende Ionenaustausch ist zu beachten⁶. Die Wirkung von *Adsorptionsindikatoren*⁷ (teils auch das Färben von Textilien) dürfte auf Ionenaustausch zurückzuführen sein. Auch an Glaselektroden⁸ und anderen Membranen spielen sich Ionenaustauschprozesse ab. *Membranen* aus Zeolithen⁹ oder aus organischen Austauschharzen¹⁰ können u.a. zur potentiometrischen Bestimmung von Ionenaktivitäten oder zur Ionentrennung, ähnlich wie Filtrierpapier bei der Verteilungschromatographie, dienen.

Man kann *Fruchtsäfte* zur Entsäuerung oder zur Haltbarmachung¹¹ (Verarmung an Nährstoffen für Mikroorganismen) mit Ionenaustauschern behandeln. – Zur Gewinnung von *organischen Säuren* verwendet man Anionen-, von *Alkaloiden* Kationenaustauscher. – Mischungen von Kationen- (z.B. Permutit) und Anionenaustauschern (z.B. Anilinschwarz) mit geeigneten Gegenionen können als *Nährsubstrate für Pflanzen*¹² benützt werden. – Leicht lassen sich Ca-Ionen aus Blut¹³ oder Milch¹⁴ entfernen. – Die *Neutralisation von Magensaft* mit Anionenaustauschern wird zur Therapie von Magengeschwüren usw. empfohlen¹⁵.

Vielseitig ist die Verwendung von Ionenaustauschern als *Katalysatoren*¹⁶, z.B. Kationenaustauschern mit aktiven Wasserstoffionen zu Veresterungen und

Spaltungen von Glykosiden und Estern. Die unlösliche, hochmolekulare Katalysatorsäure läßt sich leicht von der Reaktionslösung abtrennen; sie ist sofort wieder benützbar und verursacht geringe Korrosion. Bei Perkolation von Lösungen durch die Katalysatorschicht läßt sich die Reaktion kontinuierlich durchführen. Es handelt sich hier jedoch nicht um einen Ionenaustauschvorgang.

Vor hundert Jahren machten J. SPENCE, H. S. THOMPSON und J. T. WAY überraschende Beobachtungen über das Basenaustauschvermögen von Böden. Seitdem hat der Ionenaustausch trotz vieler Irrwege und heftiger Polemiken eine ungeahnte Entwicklung durchgemacht. In der vorliegenden Zusammenstellung konnte nur ein kleiner Teil der Literatur angeführt werden. Diese Arbeiten erschienen zunächst vor allem in landwirtschaftlichen, später in kolloidchemischen und bodenkundlichen und schließlich auch in technologischen, chemischen und physikalischen Zeitschriften. – Man mag sich fragen, weshalb die Agrikulturchemiker der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, die sich mit dem Ionenaustausch beschäftigten, nur wenig zur Entwicklung beitrugen und das Massenwirkungsgesetz, die Iontheorie oder den hochmolekularen Aufbau von Bodenbestandteilen nicht entdeckten. Sie arbeiteten weitgehend getrennt von den «klassischen» Chemikern, die sich ihrerseits kaum für die in landwirtschaftlichen Zeitschriften veröffentlichten Untersuchungen interessierten. Die Kolloidchemie und die makromolekulare Chemie übernahmen dann eine nicht immer dankbare Vermittlerrolle. Vertreter dieser Fachgebiete erzielten bedeutende Fortschritte, die den Siegeszug der Ionenaustauscher einleiteten. Heute arbeiten auch organische und physikalische Chemiker an den noch immer zahlreichen, faszinierenden Problemen des Ionenaustausches.

Summary

The historical development of ion exchange is reviewed without giving a detailed summary of the present state of our knowledge.—To begin with, the chemical constitution of ion exchangers and the mechanism of the ion exchange process are shortly described. The pioneer work of J. SPENCE, H. S. THOMPSON and J. T. WAY on the absorptive properties of soils, published in 1850, is then appreciated. Their experiments led to the first critical observations of ion exchange reactions. Little progress was made during the second half of the nineteenth century. Since 1900, however, soil scientists and colloid chemists have greatly contributed to our knowledge. A short review of their results is given. Special emphasis has been laid on the fundamental studies of R. GANS, G. WIEGNER and his collaborators. The outstanding work of B. A. ADAMS and E. L. HOLMES on the preparation of synthetic organic cation and anion exchangers was accomplished in 1935. This work with its great scope for enormous development represents a milestone in the history of ion exchange. The treatment of ion exchange from a physico-chemical point of view—especially the ion distribution between solid and liquid—is outlined. Finally, some examples are given to illustrate the world-wide applications of ion exchange.

¹ E. R. TOMPKINS, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3520 (1948).

² J. A. MARINSKY *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2781 (1947).

³ Chem. Eng. News 28, 326 (1950).

⁴ P. SIEDLER, 1909, ref. in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 232. – O. SAMUELSON, Z. anal. Chem. 116, 328 (1939). – H. BLUMER, Exper. 4, 351 (1948).

⁵ O. FOLIN und R. D. BELL, J. Biol. Chem. 29, 329 (1917); ref. in Chem. Zbl. 1917, II, 771.

⁶ J. U. KUBLI, Diss., Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1925). – I. M. KOLTHOFF und E. B. SANDELL, *Quantitative Inorganic Analysis* (New York, 1949), p. 115.

⁷ K. FAJANS und O. HASSEL, Z. El'chem. 29, 495 (1923). – I. M. KOLTHOFF, Koll. Z. 68, 190 (1934). – E. J. W. VERWEY, ib. 72, 187 (1935).

⁸ M. DOLE, *Glass Electrode* (New York, 1941).

⁹ C. E. MARSHALL, J. Phys. Chem. 43, 1155 (1939); 52, 1284 (1948).

¹⁰ T. R. E. KRESSMAN, Nature 165, 568 (1950).

¹¹ S. W. CHALLINOR, M. E. KIESER und A. POLLARD, Nature 161, 1023 (1948).

¹² F. S. SCHLENKER, Amer. J. Bot. 27, 525 (1940); ref. in: Chem. Zbl. 1940, II, 3199. – D. I. ARNON und K. A. GROSSENACHER, Soil Sci. 63, 159 (1947).

¹³ A. STEINBERG, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 56, 124 (1944).

¹⁴ J. F. LYMAN *et al.*, Ind. Eng. Chem. 25, 1297 (1933). – H. E. OTTING, ib. 41, 457 (1949).

¹⁵ G. J. MARTIN und J. WILKINSON, Gastroenterology 6, 315 (1946).

¹⁶ F. E. RICE und S. USUGI, Soil Sci. 5, 333 (1918). – W. ROTHMUND, Z. El'chem. 32, 367 (1926). – A. O. JAEGER, Ind. Eng. Chem. 21, 627 (1929). – S. SUSSMAN, ib. 38, 1228 (1946). – V. C. HASKELL und L. P. HAMMETT, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1284 (1949).

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Zur numerischen Berechnung der Sterbewahrscheinlichkeit aus der Sterbeintensität

Die Berechnung der Sterbeintensität aus der Sterbewahrscheinlichkeit bietet formal keine Schwierigkeiten. Unstimmigkeiten können indessen in den tiefsten und höchsten Altern auftreten, weil es für die Randwerte der Sterbetafel (sofern diese nicht etwa durch einen analytischen Ausdruck gegeben ist) schwer hält, den geeigneten Ansatz zur numerischen Differentiation zu erkennen.

Die Umkehrung der Aufgabe, die Berechnung also der Sterbewahrscheinlichkeit aus der Sterbeintensität, ist bis heute kaum untersucht worden; sie hat auszugehen von der Beziehung

$$q_x = 1 - \exp\left(-\int_0^1 \mu_{x+\tau} d\tau\right). \quad (1)$$

Sofern die Sterbetafel (d. h. die Reihe der μ_x) durch einen analytischen Ausdruck festgelegt ist, bedarf die Lösung keiner Verdeutlichung. Sind jedoch die μ_x , wie es meist der Fall ist, nur für die ganzzahligen Alter x bekannt, so muß (1) durch numerische Integration ausgewertet werden. Diese Auswertung kann, ohne sich dabei der Form nach der Mittel der numerischen Integration zu bedienen, wie folgt geschehen.

Aus der Differenzenrechnung ist bekannt, daß

$$(1 + \Delta) f(x) = e^D f(x) = \left(1 + D + \frac{D^2}{2!} + \frac{D^3}{3!} + \dots\right) f(x). \quad (2)$$

Wird für $f(x)$ die Überlebensordnung l_x eingesetzt und beachtet, daß

$$\frac{\Delta l_x}{l_x} = -q_x \quad \text{und} \quad \frac{l'_x}{l_x} = -\mu_x,$$

so folgt aus (2)

$$q_x = \mu_x - \frac{1}{2!} \cdot \frac{l''_x}{l_x} - \frac{1}{3!} \cdot \frac{l'''_x}{l_x} - \dots \quad (3)$$

Man kann sich weiter leicht überzeugen, daß

$$\frac{l''_x}{l_x} = \mu_x^2 - \mu'_x$$

und

$$\frac{l'''_x}{l_x} = 3\mu_x \mu'_x - \mu''_x - \mu_x^3.$$

Beschränkt man sich in (3) auf die ersten drei Glieder, so wird

$$q_x = \mu_x - \frac{\mu_x^2}{2} + \frac{\mu_x^3}{6} + \frac{\mu'_x(1-\mu_x)}{2} + \frac{\mu''_x}{6}. \quad (4)$$

Zur Bestimmung von μ'_x und μ''_x ist es geboten, Funktionswerte zu verwenden, deren Argumente möglichst symmetrisch zum Argument liegen, für welches die Ableitung gesucht wird. Dieser Forderung entspricht die Formel von GAUSS. Bei Beschränkung auf höchstens

dritte Differenzen ist

$$\mu'_x = \Delta \mu_x - \frac{1}{2} \Delta^2 \mu_{x-1} - \frac{1}{6} \Delta^3 \mu_{x-1} \quad (5)$$

und

$$\mu''_x = \Delta^2 \mu_{x-1}. \quad (6)$$

Kontrollrechnungen nach Formel (4) unter Beachtung von (5) und (6) mit der Sterbetafel SM 1939/44 ergaben für die Alter von 3 Jahren aufwärts bis zu 90 Jahren völlige Übereinstimmung mit den genauen Werten. Die übrigen Alter scheiden für die Prüfung aus, weil die tabellierten Werte q_x und μ_x infolge der eingangs erwähnten Unsicherheit bei der numerischen Differentiation einander nicht zweifelsfrei entsprechen.

E. ZWINGGI

Versicherungstechnische Abteilung des Mathematischen Seminars der Universität Basel, den 10. Oktober 1950.

Summary

A method is given for the calculation of the rate of mortality from the force of mortality.

Beitrag zum Phänomen der blauen Sonne

Am 27. September 1950 wurde in verschiedenen Teilen der Schweiz, aber auch in weit auseinanderliegenden Ländern Europas, wie Dänemark, England und Portugal, das seltsame Phänomen beobachtet, daß die Sonnenscheibe blau erschien. Es dürfte sich hierbei um einen ziemlich seltenen Vorgang handeln, wenngleich diese Erscheinung in der Literatur schon mehrfach erwähnt worden ist.

So findet sich 1831 in Poggendorffs Annalen in einem Bericht von BREWSTER¹ folgende, auf L. DUFOUR² zurückgehende Beobachtung aus Südfrankreich³: «Nachmittags um 5 Uhr stand die Sonne zunächst strahlenlos weiß am Himmel, wie der Mond anzusehen, so daß man sie ohne Anstrengung betrachten konnte. Eine Stunde darauf nahm sie zu diesem Ansehn noch eine entschieden blaßblaue Farbe an und die von ihr beschienenen Gegenstände erhielten auch eine bläuliche Farbe, während der Horizont an ihrem Untergangsort lebhaft rot war.» Auch bei andern Spezialisten der atmosphärischen Trübungsforschung und der meteorologischen Optik, wie KIESSLING⁴, PERNTER und EXNER⁵ sowie LINKE⁶, sind kurze Hinweise auf beobachtete Fälle von blauer oder grüner Sonnenfärbung zu finden, allerdings ohne genauere Beschreibung oder Erklärung.

¹ D. BREWSTER, *Über eine neue Zerlegung des Sonnenlichtes*, Pogg. Ann. Phys. Chem. 23, 435, spez. 443 (1831).

² L. DUFOUR, Journ. chim. méd. An. 1831, 758.

³ Vgl. auch MAX BARTH, *Beiträge zur experimentellen Erweiterung von Goethes Farbenlehre* (Dornach 1944, S. 27).

⁴ J. KIESSLING, *Beiträge zu einer Chronik ungewöhnlicher Sonnen- und Himmelsfärbungen*, Abh. Gebiet Naturwiss. Hamburg 10, Nr. 3 (1887); vgl. Ref. Meteorol. Z. 5 [58] (1888).

⁵ J.M. PERNTER und F.M. EXNER, *Meteorologische Optik*, 2. Aufl., Wien und Leipzig 1922, S. 900.

⁶ F. LINKE, *Handbuch der Geophysik*, Bd. 8: *Strahlung*, Berlin 1942, S. 517.

Das Phänomen konnte am 27. September 1950 nicht in ganz Europa gleichmäßig beobachtet werden. Während nach Angabe der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt in Zürich die Blaufärbung der Sonne von zahlreichen Piloten der Luftverkehrslinien Skandinaviens, Frankreichs, Deutschlands und der Schweiz gemeldet wurde, haben andererseits französische Forscher, die während dieses Tages auf der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch Sonnenuntersuchungen durchführten, nichts Abnormales festgestellt. In Davos konnte leider das Phänomen der blauen Sonne nicht beobachtet werden, da der Himmel den ganzen Tag bedeckt war. Da sich jedoch an den folgenden zwei Tagen, am 28. und 29. September, bei günstigeren Beobachtungsbedingungen noch eine starke atmosphärische Trübung zeigte, dürfte es möglich sein, aus der aktinometrischen Analyse dieser Trübung auch gewisse Schlüsse auf die Ursache der vorangegangenen Erscheinung der blauen Sonne zu ziehen; aus diesem Grunde sollen hier die Ergebnisse dieser nachträglichen Untersuchung mitgeteilt werden.

Tabelle I

Komponenten der atmosphärischen Trübung am 29. September 1950, 9.07–10.07 Uhr. Der Gesamtwasserdampfgehalt W ist nach der Hannschen Formel für Davos aus $WD = 0,18 e$ berechnet, wobei an diesem Tag der Dampfdruck $e = 5,3$ mm Hg betrug. Damit war es möglich, auch die Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion α_{rot} aus den Messungen im sichtbaren und ultraroten Gebiet zu berechnen. Wegen des großen Öffnungswinkels des Bimetallaktinometers ist B' viel kleiner als der wahre Extinktionskoeffizient B .

	Zeit (WSZ)					
	9.07 h	9.11 h	9.13 h	10.03 h	10.07 h	Mittel
$10^3 \cdot B'$	277	288	280	288	290	285
α	-0,3	-0,3	-0,3	—	-0,7	-0,4
α_{rot}	+0,08	+0,16	+0,11	-0,02	-0,01	+0,06

Am 28. und 29. September 1950 erschien die nähere Umgebung der Sonne eher bläulich, die fernere gelblich bis ockergelb, was der Erscheinung des BISHOPSchen Ringes entspricht, wie er nach den Vulkanausbrüchen des Krakatau und Katmai beobachtet wurde. Gegenüber der Sonne war der Himmel bläulich; am 29. September war der Himmel fast wolkenlos. Diese überrnormal starke atmosphärische Trübung war in Davos bis zum 8. Oktober noch nachweisbar.

Aktinometrische Filterserien zur Analyse der spektralen Beschaffenheit der zum Erdboden gelangenden Sonnenstrahlung¹ wurden am Davoser Observatorium nur am 29. September von 9.05–10.10 Uhr mit dem Bimetallaktinometer Michelson durchgeführt, und zwar 5 Serien mit dem Schottischen Rotfilter RG 2, dem Schottischen Gelbfilter OG 1 sowie ohne Filter. Diese 5 Serien ergaben ein eindeutiges und übereinstimmendes Resultat (Tab. I). Danach betraf die intensive Trübung der Atmosphäre alle Spektralbereiche nahezu gleich stark, mit einem Betrag des Trübungskoeffizienten $10^3 \cdot B' = 285$ (vgl. ¹), was bei vertikalem Einfall ungefähr einer Verminderung der Strahlungsintensität auf die Hälfte entspricht. Der Exponent der Wellenlängenabhängigkeit α betrug zwischen J_b und J_A (blau und

gelb) ca. $-0,4$, zwischen dem sichtbaren und ultraroten Bereich ($J_b + J_A$ und J_r) ca. $+0,06$. Da die Extinktion mit wachsendem α ansteigt, so scheint tatsächlich, daß auch noch am 29. September der blaue Strahlungsbereich etwas weniger geschwächt war als die übrige sichtbare und ultrarote Strahlung; nimmt man an, daß der Unterschied am 27. September noch größer war, so würde sich erklären, weshalb das resultierende Sonnenlicht blau erscheinen mußte.

Ein derartiges, abnormales Verhalten der Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten wurde bisher nur selten, in schwächerem Maße und nur am langwelligen Ende des sichtbaren Gebiets beobachtet¹. Nach der Theorie von G. MIE² würde dieses Resultat auf Tröpfchen mit einem Radius von $0,2$ – $0,3 \mu$ hinweisen; bei dieser Tröpfchengröße findet sich nämlich zwischen $0,3$ und $0,5 \mu$ Wellenlänge ein sekundäres Minimum der Extinktion. Hervorzuheben ist, daß α und B' während der ganzen Stunde der Messungen praktisch konstant waren, die Trübungsschicht somit außerordentlich gleichmäßig war. Beim großen Öffnungswinkel des Michelson-Aktinometers und der Helligkeit des Himmels ist der wirkliche Betrag des Trübungskoeffizienten viel größer als der mit dem Aktinometer gemessene.

Tabelle II

Verhältnis der auf die Horizontalebene fallenden Strahlungsintensitäten an den Tagen mit Trübung (28. und 29. September 1950) zu den an normalen Strahlungstagen (11. September und 13. Oktober 1950) gemessenen Werten.

	Zeit (WSZ)				
	8 h u. 16 h	9 h u. 15 h	10 h u. 14 h	11 h u. 13 h	12 h
Globalstrahlung $S+H$	72	89,5	91,5	91	90%
Himmelsstrahlung H	433	485	490	508	598%
Sonnenstrahlung S auf Horizontalfäche. .	31,5	49	64	62,5	65%

Zur Frage über den Ursprung der außerordentlichen Trübung von Ende September 1950, und damit wohl auch des blauen Aussehens der Sonnenscheibe, können aus unserem Beobachtungsmaterial vorläufig mehr nur negative Schlüsse gezogen werden. Nach VON DEM BORNE³ und nach Messungen in Industriegebieten zeigen Rauchpartikel eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion mit $\alpha = 2$, während α bei Vulkanasche etwa $0,5$, bei Wüstenstaub nach Messungen in Davos etwa $0,1$ beträgt. Da im vorliegenden Falle die horizontale Sicht sehr gut war, muß sich die Trübungsschicht in sehr großer Höhe befunden haben. Gegen die Erklärung durch Wüstenstaub spricht die Erfahrungstatsache, daß solcher nur bei Süd Sturm in unregelmäßigen Wolken nach Davos gelangt, auf Grund der Wetterlage und der Gleichmäßigkeit der Trübung im vorliegenden Falle also ausscheidet. Auch die Annahme von Perlmutterwolken hat nicht viel für sich, da erfahrungsgemäß auch bei Bildung feinsten Wolken die direkte Sonnenstrahlung beträchtliche, kurzfristige Intensitätsschwankungen aufweist. Über die Extinktion des von Waldbränden erzeugten Aerosols sind keine Werte bekannt.

¹ Über die diesen Berechnungen zugrunde liegenden Anschauungen und Bezeichnungen vgl. W. SCHÜEPP, *Die Bestimmung der Komponenten der atmosphärischen Trübung aus Aktinometermessungen*, Dissertation, Basel 1947; Arch. Meteor. Geoph. Biokl. [B] 1, 257 (1949).

² W. SCHÜEPP, l.c., S. 270, Abb. 7.

³ G. MIE, *Beiträge zur Optik trüber Medien*, Ann. Phys. [4] 25, 377 (1908).

⁴ H. VON DEM BORNE, *Extinktionskoeffizienten für Dunst im kurzwelligen Licht und im Ultraviolett*, Gerl. Beitr. Geophys. 38, 265 (1933).

Tabelle III

Strahlungsverlust auf Horizontalebene bei Sonnenstrahlung und Gewinn bei Himmelsstrahlung in Kalorien am 28. und 29. September 1950 gegenüber normalen Strahlungstagen. ΔH = Zunahme der Himmelsstrahlung in Prozenten der gleichzeitigen Abnahme der Sonnenstrahlung.

	Zeit (WSZ)								
	8 h	9 h	10 h	11 h	12 h	13 h	14 h	15 h	16 h
Sonnenstrahlung ΔS in cal/cm ² min . .	-0,32	-0,42	-0,45	-0,46	-0,40	-0,25	-0,21	-0,31	-0,32
Himmelsstrahlung ΔH in cal/cm ² min. .	+0,20	+0,29	+0,32	+0,30	+0,29	+0,21	+0,17	+0,19	+0,14
Globalstrahlung $\Delta(S+H)$ in cal/cm ² min	-0,12	-0,13	-0,13	-0,16	-0,11	-0,04	-0,04	-0,12	-0,18
ΔH in Prozent von ΔS	62	69	71	65	72	84	81	61	44

Einen Hinweis auf eine Möglichkeit zur Erklärung der blauen Sonne kann daher wohl nur die bereits oben erwähnte Feststellung der Mieschen Theorie geben, daß bei diffuser Streuung an Tröpfchen von ähnlicher Größe mit einem Radius von $0,2-0,3 \mu$ (was einem Zehntel bis einem Hundertstel des Radius normaler Wolkentröpfchen entspricht) die blaue Strahlung wesentlich weniger geschwächt wird als die übrigen Spektralbereiche; über die chemische Beschaffenheit und die physikalischen Eigenschaften dieser Tröpfchen kann jedoch hier nichts ausgesagt werden.

Den Registrierungen der beiden Solarigraphen MOLL-GORCZYNSKI, von denen der eine die Globalstrahlung von Sonne und Himmel, der andere ausschließlich die diffuse Himmelsstrahlung aufzeichnet, konnte man entnehmen, daß am 28. und 29. September die direkte Sonnenstrahlung im Vergleich zu einwandfreien Strahlungstagen (11. September und 13. Oktober 1950) um 40–70 % reduziert war. Ferner zeigt Tab. II, daß die gesamte vom Himmel auf die Horizontalfäche einfallende Strahlung auf etwa den fünffachen Betrag normaler Strahlungstage erhöht war, so daß der Gesamtverlust an Globalstrahlung (mit Ausnahme der tiefen Sonnenstände) nur etwa 10 % betrug.

Andererseits zeigt Tab. III, daß etwa 70 % der übernormal extinguierten Sonnenstrahlung in Form zusätzlicher diffuser Himmelsstrahlung bei fast durchgehend wolkenlosem Himmel wieder der Horizontalfäche zugeführt wurde. Die Aufhellung des Himmels durch Diffusion betraf vor allem eine Sonnenumgebung von etwa 30° Radius. Der größte Teil der extinguierten Strahlung wurde somit nicht sehr stark aus der ursprünglichen Richtung abgelenkt, und nur ein Betrag von etwa 30 % wurde gegen den Weltraum reflektiert oder absorbiert, während bei normaler Extinktion diese Verluste durch Rayleigh-Streuung und Diffusion am Aerosol etwa 50 % erreichen.

Ferner ergibt sich aus Tab. III, daß am Vormittag der Verlust an direkter Sonnenstrahlung durch Extinktion ca. $0,4 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ entsprechend ca. 30–50 % betrug, daß er nachmittags dagegen abnehmende Tendenz zeigte. Da der Zuwachs der Himmelsstrahlung nur wenig kleiner war als der Verlust an direkter Sonnenstrahlung, so resultierte für die Globalstrahlung nur ein geringer Gesamtverlust von etwa $0,05\text{--}0,15 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$.

W. SCHÜEPP

Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos,
den 17. Oktober 1950.

Summary

The author discusses radiation measurements in three spectral regions for the explanation of the phenomenon of the blue sun which was observed in various parts of Europe on September 27, 1950. These measurements show an intensive turbidity of the atmosphere also during

the following days. It results from the analysis of these observations that the blue sun can best be explained by a turbidity by droplets of a radius of $0.2\text{--}0.3\ \mu$, whilst smoke particles, volcanic dust, desert dust, and mother-of-pearl clouds are beyond question.

Méthode de dosage du bore dans le Pyrex basé sur la transparence aux neutrons thermiques

Les déterminations de sections efficaces montrent que certains éléments présentent une opacité élevée aux neutrons lents alors que d'autres, même en couches très épaisses, les absorbent très peu.

S'inspirant de cette idée, MARTELLY et SÜE¹ ont préconisé une méthode de dosage de certains éléments basée sur la transparence aux neutrons lents.

Nous avons essayé d'appliquer ce principe pour la mise au point d'un dosage du bore dans le pyrex. Le bore présente effectivement une grande section efficace pour les neutrons thermiques alors que les autres éléments constitutifs du pyrex les absorbent très peu.

Technique

Le pyrex est interposé entre une source de neutrons thermiques et les détecteurs de dysprosium. Un des dispositifs expérimentaux employé est représenté par la figure 1.

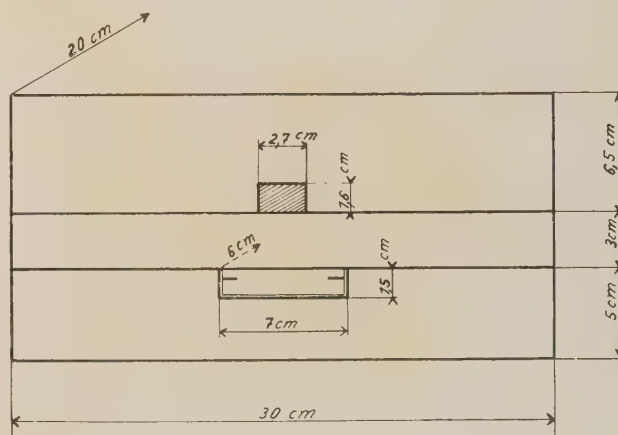


Fig. 1. La source de neutrons constituée de 500 mg de Ra mélangé à du Be se trouve au centre du bloc de paraffine. Un faisceau de neutrons thermiques est délimité par une fenêtre pratiquée dans une feuille de cadmium. De petites nacelles en aluminium devant renfermer l'absorbant sont posées en dessous de cette ouverture. Les neutrons qui traversent l'échantillon sont détectés à l'aide de préparation d'oxyde de dysprosium (Dy_2O_3).

¹ J. MARTELLY et P. SÜE, Bull. Soc. Chim. 13, 103 (1946).

Le temps d'irradiation a été fixé à une heure. Une minute après la fin de l'irradiation les activités des détecteurs sont mesurées au compteur Geiger, la durée de la mesure étant toujours égale à 20 minutes. Toutes les activités sont rapportées à l'activité I_0 mesurée sur le dysprosium en plaçant une nacelle en aluminium vide entre la source et les détecteurs.

Sur le trajet des neutrons sont interposées les substances suivantes finement broyées:

- a) le pyrex commercial à 4% B_2O_3 .
- b) la composition pyrex c'est à dire un mélange des différents constituants utilisés pour la fabrication du pyrex. Ces différents constituants sont: le sable (300 g), le borax (103 g), l'acide borique (23 g), l'alumine hydratée à 64% (10,3 g), le chlorure de potassium (5 g) et l'oxyde de nickel (0,003 g). Cette composition renferme 3,55% de bore.
- c) le pyrex de synthèse sans bore obtenu en mélangeant du sable, de l'hydrate d'alumine et du chlorure de potassium dans les mêmes proportions que celle de la composition du pyrex.
- d) le pyrex de synthèse contenant des quantités variables de bore et préparé en ajoutant au précédent mélange des quantités croissantes d'un mélange de 103 g de borax et 23 g d'acide borique.

Tableau I

Echantillon	Poids g	Bore mg	Activité (C.P.M.) <i>I</i>	Erreur statist. en %	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
Nacelle en Al vide . . .	—	0	585,4= <i>I</i> ₀	0,9	1,00
KCl	10	0	466,6	1,0	0,80
Sable	10	0	549,8	1,0	0,94
Alumine	10	0	551,4	1,0	0,94
Borax	5	566	148,6	1,9	0,25
Acide borique	5	874	122,3	2,0	0,21
Pyrex de synthèse sans bore	10	0	565,9	0,9	0,97
Pyrex de synthèse + bore	10	100	428,8	1,1	0,73
	10	200	347,5	1,2	0,59
	10	350	274,8	1,3	0,47
	10	500	212,6	1,5	0,36
Composition pyrex . .	3	107	483,8	1,0	0,83
	6	213	395,8	1,1	0,68
	10	355	252,8	1,4	0,43
Pyrex commercial à 4% B_2O_3	2	25	575,6	0,9	0,98
	4	50	521,1	1,0	0,89
	7	87	493,0	1,0	0,84
	10	124	369,8	1,2	0,63

e) séparément les différents constituants¹ faisant partie de la composition pyrex: le sable, l'hydrate d'aluminium, le chlorure de potassium, le borax et l'acide borique.
En représentant par *I* l'activité mesurée sur le dysprosium, après interposition de l'absorbant sur le trajet des neutrons, on peut tracer une courbe représentant la variation de *I*/*I*₀ en fonction de la quantité de bore interposée. Une fois tracée cette courbe d'étalonnage permettra de déterminer la teneur en bore d'un échantillon quelconque en mesurant, dans des conditions expérimentales identiques, l'activité détectée sur le dysprosium.

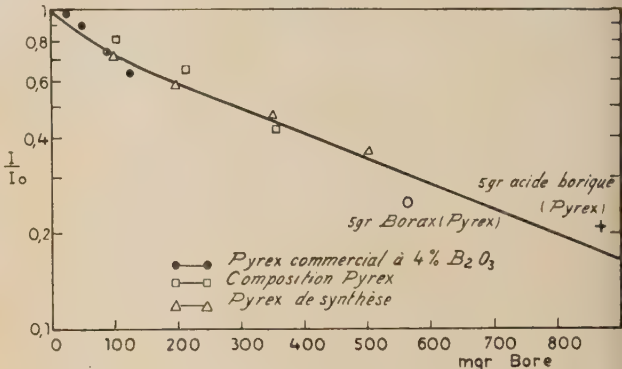
Discussion des résultats

Le tableau I donne les résultats obtenus. En examinant séparément les différentes substances qui constituent la composition du pyrex, on remarque, qu'à l'exception du borax et de l'acide borique, toutes ne présentent qu'une très faible section efficace de quelques barns. La même constatation est faite pour le pyrex de synthèse sans bore.

D'autre part, les points obtenus avec la composition du pyrex (en quantité variable pour modifier la quantité

¹ Les usines Pyrex en France ont bien voulu mettre à notre disposition ces différents produits d'origine.

de bore interposée), le pyrex commercial à 4% B_2O_3 et le pyrex de synthèse à quantité de bore variables permettent de tracer la courbe d'absorption représentée par la figure 2.



Pour déterminer la teneur en bore d'un échantillon quelconque de pyrex, il suffira de broyer le verre et de mesurer l'absorption des neutrons lents par cette poudre en réalisant les mêmes conditions géométriques que celles qui ont été établies pour le tracé de la courbe d'étalonnage.

Chaque numération à l'aide d'un compteur Geiger-Müller est entachée d'une erreur de statistique. A ces erreurs peuvent venir s'ajouter des erreurs expérimentales. Pour deux séries de mesures nous avons indiqué, dans le tableau II, l'erreur statistique exprimée en pour-cent, l'écart par rapport à la moyenne, la valeur de la moyenne et l'erreur totale à craindre sur la moyenne. Ces valeurs se rapportent à un échantillon contenant 1,24% de bore et qui diminue le rapport *I*/*I*₀ de 37%. Pour cette mesure le rapport *I*/*I*₀ est connu à 2,6% près. Aussi la concentration en bore peut être connue avec une précision de 0,09% en bore soit au maximum une erreur de 7,3%. Pour une concentration en bore de 3,5% cette erreur est inférieure à 6%.

Tableau II

Activité (C.P.M.)	Erreur statistique en %	Ecart par rapport à la moyenne
595,0	0,9	9,6
605,0	0,9	19,6
578,3	0,9	7,1
563,4	0,9	22,0
585,4 ± 6,2 Boit 1,1% (moyenne)		
392,5	1,1	22,7
369,2	1,2	0,6
347,8	1,2	22,0
369,8 ± 8,7 soit 2,4% (moyenne)		

Il est possible d'augmenter encore la précision des mesures en utilisant des détecteurs de dysprosium plus grands pour pouvoir augmenter l'activité enregistrée. Ceci permettra en outre de diminuer les fluctuations dues aux petites différences qui peuvent exister entre les détecteurs.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les mesures d'absorption des neutrons lents permettent de doser le bore dans le pyrex. En pratique, l'établissement de la courbe d'étalonnage ne présente pas la moindre

difficulté. Pour pouvoir tracer cette courbe, il suffit simplement de pouvoir disposer d'une source de Ra + Be et d'un compteur Geiger-Müller. Cette méthode de dosage est caractérisée par sa grande simplicité et de ce fait elle présente un avantage sérieux sur la méthode classique du dosage chimique du bore¹.

JEAN GOVAERTS

Institut de physique nucléaire, Liège, le 15 juillet 1950.

Summary

It is well known that slow neutrons are strongly absorbed by some elements, while the absorption of these neutrons is very small for many other elements. Boron is the only element present in pyrex glass having a high cross-section. Using dysprosium detectors, a standard curve can be obtained indicating the activity measured for different concentrations of boron in the powdered pyrex. Working always under the same geometrical conditions, unknown concentrations of boron in pyrex can be easily determined.

¹ Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Nucléaire que dirige M. le Prof. JOLIOT (Collège de France) et je tiens à exprimer ici toute ma gratitude pour l'accueil si aimable qu'il m'a réservé. J'exprime aussi toute ma reconnaissance à M. P. SÛE qui a proposé ce travail et qui n'a cessé de me seconder au cours de sa réalisation.

New Demonstrations of the Medium-Size Ring Effect

The catalytic oxidation of homologous tricyclic indole derivatives¹ furnishes peroxides² the structure and stability of which show a marked dependence on the size of the isocyclic ring C. The most stable peroxide is 11-hydroperoxytetrahydrocarbazolenine (III, $n = 6$).

¹ B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1428 (1950). - B. WITKOP and J. B. PATRICK, Exper. 6, 183 (1950).

² Cf. R. J. S. BEER, L. McGRATH, A. ROBERTSON, and A. B. WOODIER, Nature 164, 362 (1949).

In solution it shows an acid-catalyzed rearrangement¹ leading to the cyclic lactam (VII, $m = 9$). The spectrum of this lactam would suggest considerable steric inhibition of resonance between the aromatic ring and the various functional groups. The base-catalyzed internal condensation of the 9-membered lactam (Camps reaction) leads to the linear tricyclic quinindene derivative (VIII), which was identified with a specimen synthesized according to PLANT *et al.*². When a solution of tetrahydrocycloheptindole (II, $n = 7$) was oxidized catalytically and the crude solution was filtered through a column of aluminum oxide, compound IX was isolated. The basicity of the aluminum oxide was sufficient to catalyze internal condensation of the intermediate lactam (VII, $m = 10$) to an angular tricycle. Thus, a striking difference becomes apparent between lactams of the critical ring size, and one is tempted to believe that in these borderline cases the so-called "medium-size ring effect"³ determines the course of the internal condensation in either the angular or linear direction. The reactions of dihydrocyclopentindole⁴ and hexahydrocyclooctindole are summarized in the table.

JAMES B. PATRICK, MYRON ROSENBLUM, and BERNHARD WITKOP.

Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts, and The National Heart-Institute, Bethesda 14, Maryland, Sept. 13, 1950.

Zusammenfassung

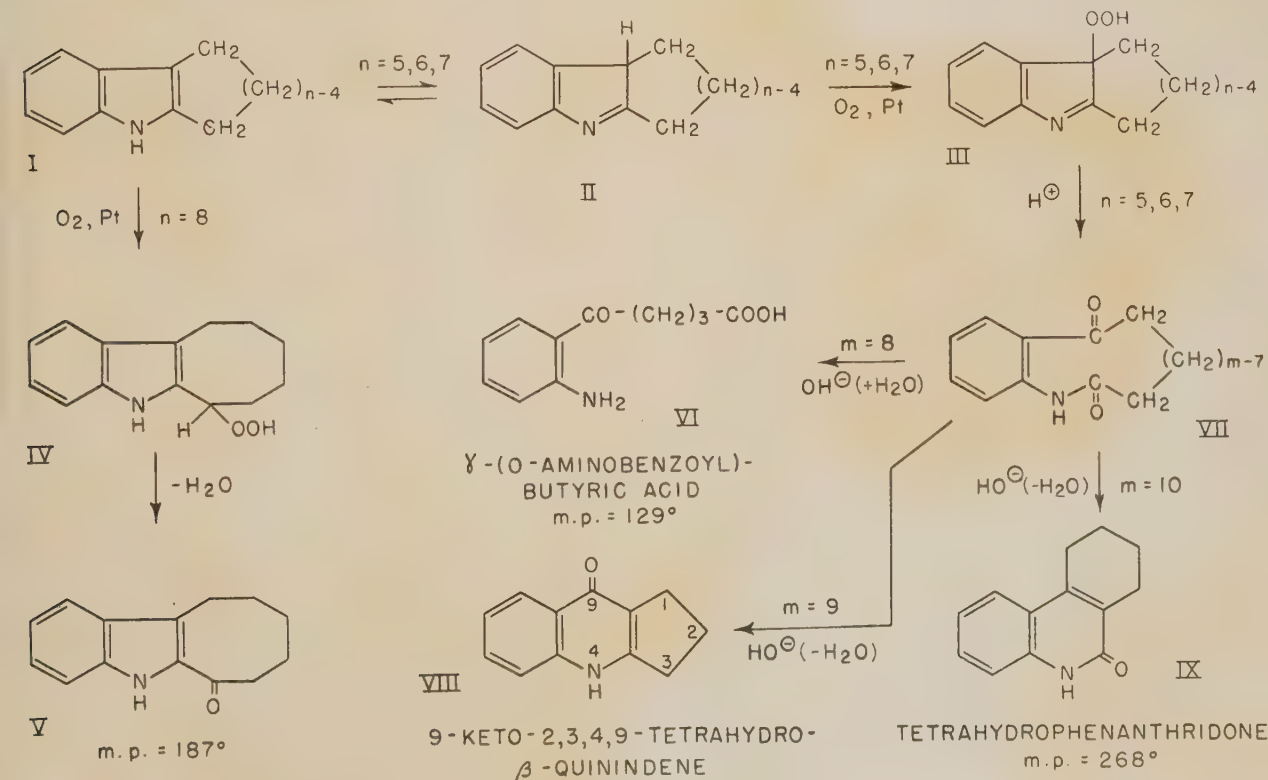
Die katalytische Oxydation homologer trizyklischer Indol-Derivate führt über die Zwischenstufe von Peroxyden zu Umlagerungs- und Kondensationsprodukten, deren Konstitution von der Größe des isozyklischen Ringes abhängt. Bemerkenswerte Unterschiede treten in der Nähe der kritischen Ringgröße ($n = 8-10$) auf.

¹ Cf. R. CRIGGEE, Ann. chem. 560, 127 (1948).

² B. K. BLOUNT, W. H. PERKIN, and S. G. P. PLANT, J. Chem. Soc. 1975 (1929).

³ V. PRELOG, J. Chem. Soc. 420 (1950).

⁴ W. H. PERKIN and S. G. P. PLANT, J. Chem. Soc. 123, 3242 (1923).

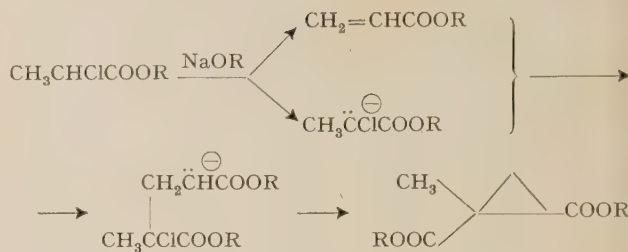


The Presumed Synthesis of 1,3-Cyclobutane-dicarboxylic Acid by Markownikoff and Krestownikoff¹

In a paper² published in 1881, MARKOWNIKOFF and KRESTOWNIKOFF reported that the diethyl ester of 1,3-cyclobutanedicarboxylic acid was formed in small yield by the action of dry sodium ethoxide on ethyl α -chloropropionate. Later studies³ have apparently confirmed this result. Assuming it to be valid then, this synthesis is of interest: first, historically, as the first correctly interpreted alicyclic ring-synthesis⁴; secondly, since its mechanism⁵ has never satisfactorily been explained; and, lastly, because it represents the only available preparative route⁶ to the acid in question.

The present investigation discloses that the MARKOWNIKOFF-KRESTOWNIKOFF acid does not possess the assigned structure and is, in fact, identical with the well-known 1-methyl-1,2-cyclopropanedicarboxylic acid⁷. Certain of the reactions⁸ of the supposed 1,3-cyclobutanedicarboxylic acid and of its derivatives are better in harmony with its formulation as a cyclopropane derivative; further the physical properties reported for the acid (both *cis* and *trans* forms) and for 1-methyl-1,2-cyclopropanedicarboxylic acid are in close agreement. The identity has been established by direct comparison of the acid of the Russian workers and of its derivatives with corresponding material prepared starting from methacrylic ester and diazoacetic ester⁹.

The nature of the MARKOWNIKOFF-KRESTOWNIKOFF product having been clarified, the course of the reaction leading to its formation at once becomes apparent; it may be represented as follows¹⁰:



In support of the above mechanism may be cited the fact that application of the MARKOWNIKOFF-KRESTOWNIKOFF conditions to a mixture (1:1) of acrylic ester and α -chloropropionic ester resulted in a several-fold increase in yield of cyclic product. The same acid could also be obtained starting from a mixture of methacrylic ester and chloroacetic ester.

As a result of these findings¹, it follows: that the synthesis of 1,1-cyclobutanedicarboxylic ester by PERKIN (1883) was the first to be recorded of a four-carbon ring derivative; that authentic 1,3-cyclobutanedicarboxylic acid has not yet been prepared (studies relating to its synthesis are now in progress).

Note added in proof: Authentic 1,3-cyclobutanedicarboxylic acid has now been prepared by a straightforward synthesis²; the *cis* form was found to melt at 131–132°, the *trans* form at 189–190.3°.

D. H. DEUTSCH and E. R. BUCHMAN

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena 4, California, May 15, 1950.

Zusammenfassung

Die Autoren stellen fest, daß die 1881 von MARKOWNIKOFF und KRESTOWNIKOFF synthetisierte Verbindung, die bisher als Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure angesehen wurde, tatsächlich 1-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure ist.

¹ Studies have been initiated to determine the scope of this type of synthetic approach to cyclopropane derivatives.

² See left column, note 9.

The Antibacterial Activity of Usnic Acid and Related Compounds

Since STOLL, BRACK and RENZ¹ reported the antibacterial activity of usnic acid, several publications² have appeared in which the original observations have been confirmed and extended.

In three of these papers³ some attempts have been made to associate the activity of usnic acid with features of the molecular structure (I) as formulated by CURD and ROBERTSON⁴. In this connection, it may be of interest to record some observations on the antibacterial properties of a series of 1,3-diketo-2-acylindane derivatives having a similar triketone structure to that present in usnic acid.

¹ A. STOLL, A. BRACK, and J. RENZ, *Exper.* 3, 115 (1947).

² A. MARSHAK, U.S. Public Health Reports 62, 3 (1947). – A. MARSHAK, G. T. BARRY, and L. C. CRAIG, *Science* 106, 394 (1947). – V. C. BARRY, L. O'Rourke, and D. TWOMEY, *Nature* 160, 800 (1947). – F. BUSTINZA and A. C. LOPEZ, *Anales Jard. Bot. Madrid* 7, 1 (1948). – J. B. STARK, E. D. WALTER, and H. S. OWENS, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 1819 (1950). – A. MARSHAK, W. B. SCHAEFER, and S. RAJAGOPALAN, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 70, 565 (1949).

³ V. C. BARRY, L. O'Rourke, and D. TWOMEY, *Nature* 160, 800 (1947). – F. BUSTINZA and A. C. LOPEZ, *Anales Jard. Bot. Madrid* 7, 1 (1948). – A. MARSHAK, W. B. SCHAEFER, and S. RAJAGOPALAN, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 70, 565 (1949).

⁴ F. H. CURD and A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc. London* 894 (1937).

¹ This investigation was carried out under a contract between the Office of Naval Research and the California Institute of Technology.

² W. MARKOWNIKOFF and A. KRESTOWNIKOFF, *Ann.* 208, 333 (1881).

³ W. MARKOWNIKOFF, *Ber.* 23R, 432 (1890). – E. HAWORTH and W. H. PERKIN, jun., *J. Chem. Soc.* 73, 330 (1898). During the last half-century, although the acid has been resynthesized in various connections (F. R. GOSS and C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* 127, 2776 (1925). – A. WASSERMANN, *Helv. chim. acta* 13, 207 (1930). – E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, and M. J. SCHLATTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2703 (1942). – E. R. BUCHMAN *et al.*, unpublished) and the mechanism of its formation has been under discussion⁵, the assigned structure has never been questioned.

⁴ Cf. W. H. PERKIN, jun., *J. Chem. Soc.* 1347 (1929).

⁵ W. MARKOWNIKOFF and A. KRESTOWNIKOFF, *loc. cit.* – C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* 127, 387 (1925). – F. R. GOSS and C. K. INGOLD, *loc. cit.* – Cf. W. H. PERKIN, jun., *loc. cit.* – R. C. FUSON in GILMAN'S *Organic Chemistry*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1943) Vol. I, p. 86.

⁶ Cf. E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, and M. J. SCHLATTER, *loc. cit.*

⁷ H. STAUDINGER, O. MUNTWYLER, L. RUZICKA, and S. SEIBT, *Helv. chim. acta* 7, 401 (1924). – C. K. INGOLD, *loc. cit.* – F. R. GOSS and C. K. INGOLD, *loc. cit.* – K. V. AUWERS and E. CAUER, *Ann.* 470, 284 (1929). – K. V. AUWERS and F. KÖNIG, *Ann.* 496, 252 (1932). – K. E. WILZBACH, F. R. MAYO, and R. VAN METER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 4069 (1948).

⁸ Notably the instability of the acid (*cis* form) toward hydrochloric acid (E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, and M. J. SCHLATTER, *loc. cit.*, p. 2704); cf. also the behavior of the diamine $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ and of the dibromide $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$ obtained from the acid by appropriate degradative techniques (E. R. BUCHMAN *et al.*, unpublished).

⁹ The experimental details will be published elsewhere.

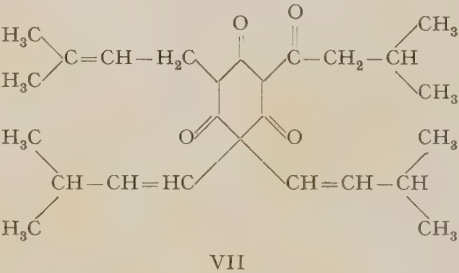
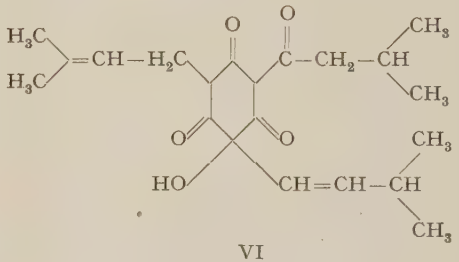
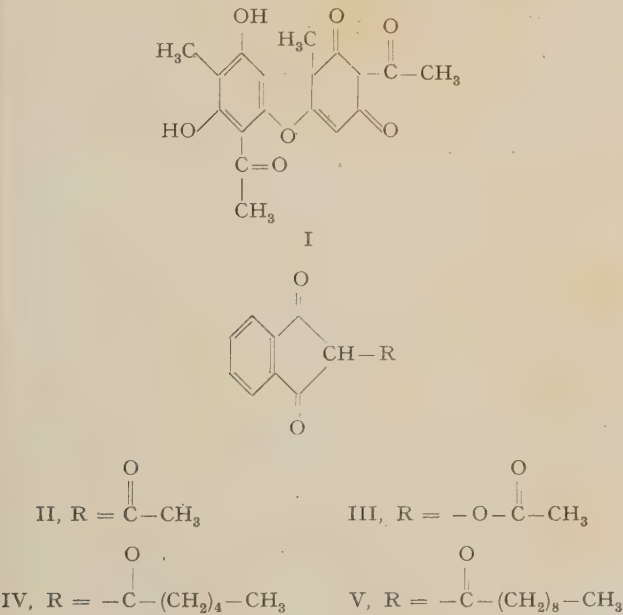
¹⁰ Although the ring closure step involves a nucleophilic attack on a tertiary halogen grouping, the steric and other factors are such that the reaction may be expected to proceed smoothly (cf. K. E. WILZBACH, F. R. MAYO, and R. VAN METER, *loc. cit.*, p. 4071). The authors are indebted to Dr. SAUL WINSTEIN for a discussion on this point.

Antibacterial Activity

Compound	Organism	Maximum dilution for inhibition
Usnic acid* (I)	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Bacterium coli</i> <i>Mycobacterium phlei</i> <i>Mycobacterium tuberculosis hominis</i>	1/100,000 1/2,500 1/160,000–1/200,000 1/160,000–1/200,000
1,3-Diketo-2-acetylundane II* . .	<i>Staphylococcus aureus</i> N.C.T.C. 4163 <i>Bacterium coli</i> N.C.T.C. 86 <i>Mycobacterium stercoris</i> <i>Mycobacterium</i> from butter	1/20,000 1/2,000 1/30,000 1/30,000
1,3-Diketo-2-acetyloxyindane III*	<i>Staphylococcus aureus</i> N.C.T.C. 4163 <i>Bacterium coli</i> N.C.T.C. 86	1/4,000 1/2,000
1,3-Diketo-2-caproylundane IV* .	<i>Staphylococcus aureus</i> N.C.T.C. 4163 <i>Bacterium coli</i> N.C.T.C. 86 <i>Mycobacterium phlei</i> <i>Mycobacterium stercoris</i> <i>Mycobacterium</i> from butter	1/200,000 1/2,000 1/500,000 1/800,000 1/1,300,000
1,3-Diketo-2-caprylundane V* . .	<i>Staphylococcus aureus</i> N.C.T.C. 4163 <i>Mycobacterium stercoris</i> <i>Mycobacterium</i> from butter	1/3,000,000 1/3,000,000 1/5,000,000

* Maximum dilution for 50% inhibition.

From the results detailed in the table above it appears that the presence of the symmetrical triketone structure accounts for the antibacterial activity of the diketo-acylindane derivatives studied. Loss of activity occurs when the acetyl is replaced by an acetyloxy grouping¹. An increase in activity occurs with increasing length of the side chain. These results suggest that by analogy the antibacterial properties of usnic acid are related to the presence of such a symmetrical triketone grouping in the structure



No final conclusion can be reached, from these limited observations, on the extent to which this pharmacodynamic grouping is responsible for the total activity of usnic acid. It is, however, significant that a close similarity in bacterial spectrum, particularly with respect to the relative sensitivity of the acid-fast mycobacteria, exists between usnic acid and the other symmetrical triketones studied.

A similar form of antibacterial spectrum has recently been described for two other compounds with symmetrical triketone structures related to that found in usnic acid. The compounds humulone and lupulone, constituents of the bitter resin of hops, formulated as VI

¹ C. H. HASSALL, J. Chem. Soc. London 50 (1948).

and VII respectively¹ are active against several acid fast organisms² and other Gram-positive bacteria but are not active against Gram-negative organisms.

I am indebted to Dr. F. BERGEL for his interest in this work, to Miss J. WARD for the estimations of antibacterial activity and to Dr. A. COHEN for the preparation of 1,3-diketo-2-caprylindane.

C. H. HASSALL

Chemistry Department, University College of the West Indies, Kingston, Jamaica, B.W.I., July 10, 1950.

Zusammenfassung

Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die antibakterielle Wirkung der Usninsäure, des 1,3-Diketo-2-Azyllindanens, der Humulone und Lupulone mit der in diesen Substanzen vorhandenen asymmetrischen Triketon-Gruppierung zusammenhängt.

¹ W.WÖLLMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 780 (1916); ib. 58, 672 (1925).

² YIN-CH'ANG CHIN, H.H.ANDERSON, G.ALDERTON, and J.C. LEWIS, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 70, 158 (1949). – J.L. SHIMWELL, J. Inst. Brewing 43, 111 (1937).

Untersuchungen zur Frage des bakteriellen Inulin-Abbaues im menschlichen Darm

Das im wesentlichen aus Fruktosemolekülen aufgebaute Polysaccharid Inulin findet sich bekanntlich in den unterirdischen Speicherorganen verschiedener Kompositen. Das Vorkommen von Inulin in den Knollen von *Helianthus tuberosus* (Topinambur) hat insofern ernährungsphysiologisches Interesse, als diese Pflanze nicht nur bei der Tierfütterung, sondern in den letzten Jahren in zunehmendem Maße auch zur menschlichen Ernährung Verwendung findet. Unter Zugrundelegung der aus der Literatur bekannten Ergebnisse prüften CREMER und LANG¹ in ausgedehnten Stoffwechselversuchen an gesunden Menschen die ernährungsphysiologische Bedeutung der Topinamburknolle. Diese Versuche lassen die Ausnutzbarkeit auch von Inulin annehmen. Jedenfalls erscheinen nach Verzehr größerer Topinamburmengen in Harn und Kot weder vor noch nach Hydrolyse wesentliche Mengen an reduzierenden Substanzen, so daß man Abbau und Resorption der Topinamburkohlehydrate annehmen darf. In Übereinstimmung mit der Literatur konnte von CREMER² beim Menschen weder in Organen noch in Verdauungsekreten ein inulinabbauendes Ferment nachgewiesen werden. Die Möglichkeit eines bakteriellen Inulinabbaus wurde in der Literatur bereits erörtert, von einigen Autoren jedoch abgelehnt (HEUPKE und BLANKENBURG³). Es sollte nunmehr versucht werden, diese Frage unter Anwendung exakter Untersuchungsmethoden zu klären. Hierbei erschien uns die Methode, den Kohlehydratabbau – wie in der Bakteriologie im allgemeinen üblich – einfach durch Zuwachs der Säurebildung zu verfolgen, als nicht spezifisch genug. Es wurden vielmehr folgende Methoden angewandt: 1. Quantitative Bestimmung der nach Inulinhydrolyse nachweisbaren reduzierenden Substanzen (Methode HAGEDORN-JENSEN) in Nährmedien, die als Kohlehydrat nur Inulin enthielten. – 2. Vergleiche des O₂-

Verbrauchs (Methode WARBURG) von Bakterien, denen als Kohlehydrat entweder Glukose oder Inulin zur Verfügung stand, mit solchen in kohlehydratfreier Nährlösung¹.

Die untersuchten Bakterien entstammten Stuhlproben verschiedener Menschen, teilweise nach mehrtägigem Verzehr von Topinambur. Weiterhin wurden Bakterien aus Kot eines Kaninchens gezüchtet, das monatelang fast ausschließlich Topinambur als Futter erhalten hatte. Als Ergänzung wurden ferner eine Reihe weiterer Bakterienstämme aus dem laufenden Unter-

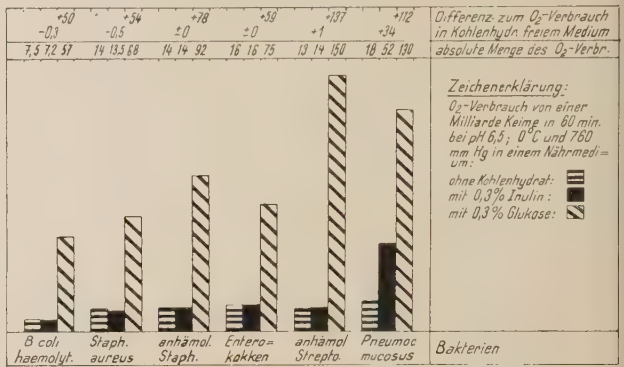


Abb. 1. Übersicht über den durchschnittlichen Sauerstoffverbrauch einiger Bakterien, berechnet auf den O₂-Verbrauch von 1 Milliarde Keime in 60 Minuten.

suchungsmaterial untersucht. Das Ergebnis der Versuche wird durch die folgenden Abbildungen belegt, die Beispiele aus der großen Zahl analoger Versuche darstellen. Abb. 1 zeigt, wie der O₂-Verbrauch einer Reihe von Bakterien in einem 0,3% Inulin enthaltenden Medium gleich der «Leeratmung», d. h. dem O₂-Verbrauch ohne Anwesenheit von Kohlehydraten, ist. Lediglich bei *Pneumococcus mucosus* bewirkte Inulinzusatz einen die Leeratmung erheblich übersteigenden O₂-Verbrauch. – Abb. 2 zeigt die Zunahme des O₂-

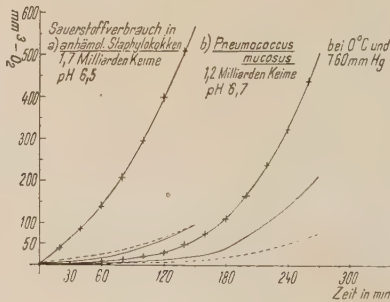


Abb. 2.

----- O₂-Verbrauch in einem Nährmedium ohne Kohlehydrate;
———— O₂-Verbrauch mit 0,3% Inulin;
-x-x- O₂-Verbrauch mit 0,3% Glukose.

Verbrauchs in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und bestätigt das in Abb. 1 dargestellte Ergebnis mit einem Vergleich zwischen *Pneumococcus mucosus* und einem Stamm anhämolytischer Staphylokokken. – Abb. 3 zeigt, wie in einer 1% Inulin enthaltenden Nährbouillon nach Beimpfung mit *Bacterium coli* die Inulinkonzentration in 96 Stunden nicht abnimmt und gleich

¹ H. D. CREMER und K. LANG, Z. Lebensm. Untersuchung und Forschung 91, 405 (1950).

² H. D. CREMER, Unveröffentlichte Untersuchungen.

³ W. HEUPKE und K. BLANKENBURG, Dtsch. Arch. klin. Med. 76, 182 (1933).

¹ H. D. CREMER, K. HERGT und G. GILLISSEN, Z. Hyg. und Inf.-Krh. (1951 im Druck).

der in der unbeimpften Kontrolle ist. *Pneumococcus mucosus* dagegen verbraucht in dieser Zeit fast 50 % von dem vorhandenen Inulin.

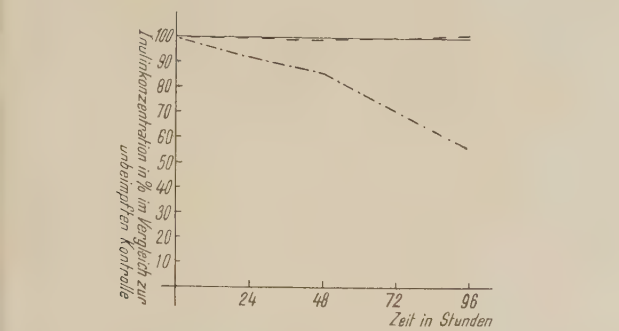


Abb. 3. Inulinkonzentration einer Nährbouillon nach verschieden langer Bebrütungszeit: a) unbeimpfte Kontrolle; b) beimpft mit *B. coli hæmolyt.*; c) beimpft mit *Pneumococcus mucosus*.
— Inulinkonzentration der unbeimpften Kontrolle (= 100%);
--- Inulinkonzentration beimpft mit *B. coli hæmolyt.*;
..... Inulinkonzentration beimpft mit *Pneumococcus mucosus*.

Im Gegensatz zu Pneumokokken konnte ein Inulinabbau bei folgenden Bakterien nicht festgestellt werden: *Bacterium coli commune*; *B. coli haemolyticum* und Bakterien der Coligruppe; *B. proteus vulgaris* und -OX 19; *B. pyocyaneum*; *Staphylococcus albus* und *St. aureus*, feinkörnige, anhämolitische und grobkörnige, sarcine-ähnliche Staphylokokken; *Sarcina lutea*; Enterokokken, Milchsäurestreptokokken und -bazillen; anhämolitische und hämolitische Streptokokken; *Micrococcus cattarrhalicus*; apathogene Sporenbildner. Lediglich bei *Pneumococcus mucosus* und anderen Pneumokokkentypen, die aber im Kot nicht nachgewiesen wurden, konnte ein Inulinabbau festgestellt werden. Es erscheint daher im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß die im Darm vorkommenden Bakterien für einen Inulinabbau verantwortlich zu machen sind. Die methodischen Einzelheiten sind einer ausführlichen Veröffentlichung zu entnehmen.

H. D. CREMER und K. HERGT
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität
Mainz, den 16. August 1950.

Summary
Among the bacteria normally occurring in the intestine no races could be demonstrated that were capable of breaking down inuline. Among other bacteria, only pneumococci proved to be capable of breaking down inuline.

Il differenziamento dei sessi nei Selaci

Di fronte alle molte ricerche sul differenziamento dei sessi negli Anfibi e negli Amnioti, che sono state eseguite in questi ultimi anni, scarse sono le nostre conoscenze sull'organogenesi delle gonadi nei Pesci¹. Sui Teleostei si ha l'importante complesso di studi del D'ANCONA e dei suoi collaboratori². I Selaci invece sono stati finora trascurati dai ricercatori recenti. Gli ultimi lavori risalgono al secolo scorso³. Perciò ho ritenuto utile ri-

¹ K. PONSE, *La différenciation du sexe et l'intersexualité chez les Vertébrés* (Rouge, Lausanne 1949).
² U. D'ANCONA, *Exper.* 5, 381 (1949).
³ C. SEMPER, *Arbeit. Zool.-Zoot. Inst. Würzburg* 2, 195 (1875). — A. SCHULTZ, *Arch. Mikr. Anat.* 2, 596 (1875). — F. M. BALFOUR, *Quart. J. Micr. Sci.* 18, 383 (1878). — A. H. SCHMIDT, *Onderzoekingen betreffende het ovarium der Selachii* (Brill, Leiden 1878).

prendere in esame questo gruppo e studiarne lo sviluppo delle gonadi alla luce delle teorie moderne.

Ho preso in considerazione entrambi i sottordini di Selaci: per quello dei Batoidei mi son servito degli embrioni di *Torpedo ocellata* e per quello degli Squali degli embrioni di *Scylliorhinus canicula*. Riassumo qui i risultati ottenuti su *Torpedo*, già pubblicati¹ e li confronto con nuove osservazioni eseguite su *Scylliorhinus*.

Il materiale è stato fornito dalla Stazione Zoologica di Napoli: 86 esemplari di *Torpedo ocellata* e 30 di *Scylliorhinus canicula*. Mancando una serieazione completa degli stadi embrionali di entrambe le specie, ho preferito riferirmi alla lunghezza degli esemplari misurata dalla estremità cefalica a quella caudale dopo fissazione.

In *Torpedo* la gonade indifferenziata (situata tra la radice del mesentero e l'abbozzo renale) si presenta con un duplice abbozzo: è distinta, cioè, in un tessuto corticale o cortex, che comprende in un primo tempo tutte le cellule germinali, ed in un tessuto midollare o medulla.

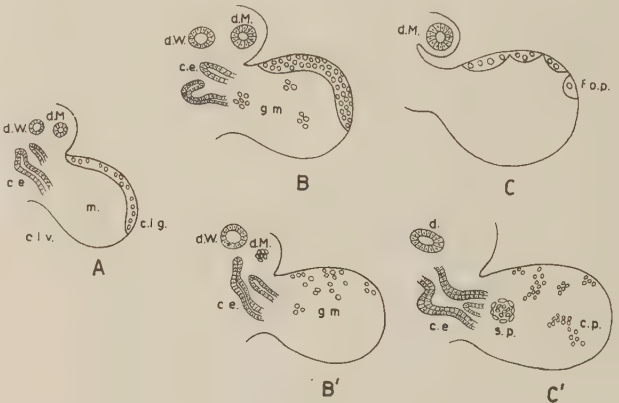


Fig. 1. — Schema illustrante le varie fasi del differenziamento sessuale della gonade in *Torpedo ocellata*. A Gonade indifferenziata (Stadio di 21 mm). B Gonade ♀: migrazione dei goni dal cortex nella medulla (Stadio di 24-32 mm). C Gonade ♀: inizio del differenziamento sessuale con la comparsa dei follicoli ovarici primordiali (Stadio di 75 mm). B' Gonade ♂: inizio del differenziamento sessuale con la migrazione dei goni dal cortex nella medulla e con l'atrofia del dotto di MÜLLER (Stadio di 22-22,5 mm). C' Gonade ♂: nella medulla cordoni e sacchi pregerminativi (Stadio di 41-60 mm). c. e. canali colici efferenti, c. l. g. cortex, lato germinativo, c. l. v. cortex, lato vascolare, c. p. cordoni pregerminativi, d. deferente, d. M. dotto di MÜLLER, d. W. dotto di Wolff, f. o. p. follicoli ovarici primordiali, g. m. goni migrati dal cortex nella medulla, m. medulla, s. p. sacchi pregerminativi.

I goni hanno origine extra-gonadica e migrano poi nell'abbozzo della gonade. La migrazione è completa allo stadio di 21 mm, in cui tutti i goni hanno raggiunto la loro sede nel cortex (Fig. 1 A).

Il differenziamento della gonade in senso ♂ ha inizio allo stadio di 22-22,5 mm. È caratterizzato dalla migrazione di cellule germinali isolate, che passano dal cortex nella medulla; contemporaneamente si ha la comparsa dei caratteri sessuali secondari (comparsa dei gonopodi ed atrofia parziale dei dotti di MÜLLER) (Fig. 1 B').

Negli stadi successivi i goni si dipartono dal cortex a cordoni, in gruppi di 5-6 ed anche più (cordoni pregerminativi, successivamente, di prima, seconda e terza formazione). Tali cordoni si spingono molto profondamente nella medulla sino a mettersi in rapporto con le propaggini dei canalicoli efferenti provenienti dal mesonefro.

Allo stadio di embrione a termine (72 mm) oltre i cordoni pregerminativi di terza formazione, nella

¹ G. CHIEFFI, *Pubbl. Staz. Zool. Napoli* 22, 57 (1949).

medulla si osservano gruppi di goni che si sono circondati di cellule celomatiche (sacchi pregerminativi) e, verso la base della gonade, goni disposti a delimitare una cavità, la cavità delle ampolle testicolari (Fig. 1 C').

Il differenziamento della gonade in senso ♀ ha inizio soltanto allo stadio di 75 mm, cioè nell'embrione a termine, ed è caratterizzato dal permanere dei goni nel cortex; questo si approfonda nella medulla in alcuni punti formando creste, le quali rappresentano i follicoli ovarici primordiali costituiti da una cellula uovo, talora già entrata in profase meiotica, circondata da numerose cellule dell'epitelio celomatico. I restanti goni sono disposti nel cortex, isolati o riuniti in gruppi (Fig. 1 C).

Un'osservazione degna di rilievo, sempre nella gonade ♀, è quella della presenza, in una medulla ben sviluppata, di goni migrati dal cortex, che si conserva tuttora ben delimitato, in gruppi di 2-3 fino a 6-10-20, in uno stadio che va da 24 a 32 mm di lunghezza. Alcuni di essi migrano profondamente, mettendosi in rapporto con i canalicoli efferenti che si spingono dall'abbozzo renale verso la base della gonade (Fig. 1 B). Dopo questo stadio non è più possibile osservare tali formazioni, che evidentemente degenerano.

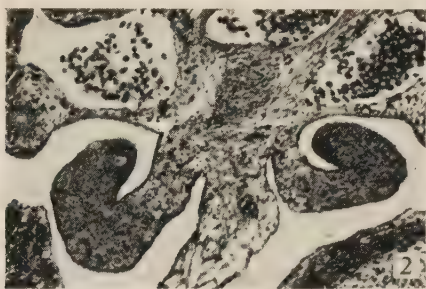


Fig. 2. – *Scylliorhinus canicula* ♂ di 45 mm. Sezione trasversale delle pieghe genitali in cui è scomparsa la distinzione in cortex e medulla: numerose cellule germinali nella medulla, solo alcune ancora nel cortex (Oc. 10×, obj. 9×).

Nella gonade ♂ ed anche in quella ♀, la medulla è primitivamente costituita da un ammasso di cellule di piccole dimensioni, con nucleo di forma irregolare e con scarso citoplasma; frammiste ad esse si osservano scarse cellule mesenchimali. In embrioni lunghi 40-50 mm compare alla base della gonade una cospicua infiltrazione di elementi immaturi della serie bianca del sangue, provenienti dal «tessuto linfomieloide» renale. Tali elementi sostituiscono gradatamente il primitivo tessuto midollare. Nei neonati poi acquistano i caratteri di granulociti eosinofili, pur permanendo in numero ridotto gli elementi immaturi (cfr. MAXIMOW¹).

Anche in *Scylliorhinus* l'abbozzo indifferenziato della gonade si presenta distinto in cortex e medulla.

Il differenziamento in senso ♂ si inizia nell'embrione lungo 33 mm, con la migrazione dal cortex nella medulla di goni, in un primo tempo isolati, successivamente in cordoni di 3-4-5 cellule (cordoni pregerminativi di prima, seconda e terza formazione). A tale stadio si osserva anche la comparsa dei caratteri sessuali secondari (comparsa dei gonopodi ed atrofia parziale dei dotti di MÜLLER) (Fig. 2). I sacchi pregerminativi e le ampolle testicolari compaiono nel neonato di 110 mm.

Riguardo al differenziamento della gonade in senso ♀, devo premettere che in *Scylliorhinus* lo sviluppo degli ovarii è asimmetrico: quello del lato sinistro si sviluppa

simmetricamente col destro sino allo stadio di 40-50 mm; successivamente non solo non si accresce più, ma si riduce (Fig. 3) e nel neonato l'abbozzo di sinistra si accosta a quello opposto, molto più voluminoso. La comparsa dei caratteri sessuali secondari (assenza dei gonopodi e dotti di MÜLLER ben sviluppati) precede il differenziamento della gonade. Questo è caratterizzato dalla comparsa dei follicoli ovarici primordiali, che avviene nel cortex del neonato di 106 mm, con modalità analoghe a quelle descritte per *Torpedo*. I follicoli ovarici primordiali della gonade sinistra nel neonato, non raggiungono il diametro di quelli della gonade destra, ma si presentano piccoli, appena abbozzati.

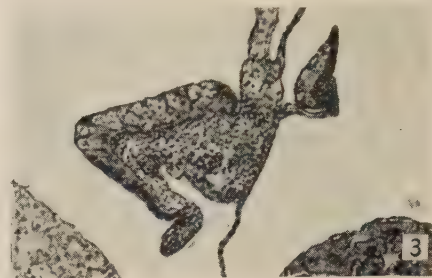


Fig. 3. – *Scylliorhinus canicula* ♀ di 57 mm. Sezione trasversale delle pieghe genitali, che conservano la distinzione in cortex e medulla; è evidente l'asimmetria tra la gonade destra e quella sinistra in fase involutiva. La medulla della gonade destra è infiltrata di elementi del tessuto linfomieloide (Oc. 10×, obj. 9×).

Dallo stadio di 34 mm a quello di 40 mm in entrambe le gonadi si osserva una migrazione di goni dal cortex nella medulla, isolati o in gruppi di 2-3 ed anche più (Fig. 4). Successivamente i goni migrati si osservano solo nel primitivo stroma della gonade destra, mentre non si osservano più in quello della gonade sinistra, ormai in fase involutiva. Dopo lo stadio di 57 mm non si notano più goni nella medulla della gonade destra, ormai completamente sostituita da un tessuto di elementi immaturi della serie bianca del sangue e da scarsi granulociti eosinofili. La infiltrazione di questi elementi, provenienti dal «tessuto linfomieloide» renale, si verifica attraverso la radice mesenterica sia nell'embrione ♂ sia in quello ♀, a partire dallo stadio di 50 mm circa; essi, a quanto pare, sostituiscono completamente lo stroma primitivo. Fa eccezione la gonade ♀ del lato sinistro, in cui non si osserva tale migrazione, venendo sostituito lo stroma primitivo da un tessuto connettivo lasso.

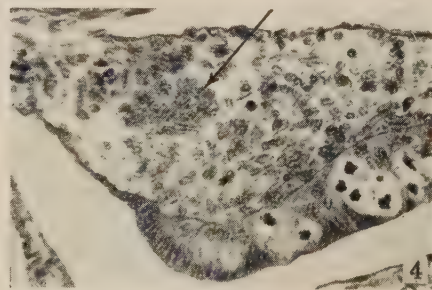


Fig. 4. – *Scylliorhinus canicula* ♀ di 34 mm. Sezione trasversale della gonade destra: un nido di goni migrati dal cortex nella medulla (Oc. 10×, obj. 40×).

In base a quanto esposto risulta che il differenziamento dei sessi in queste due specie appartenenti ai due sottordini dei Selaci, procede sostanzialmente in modo analogo.

¹ A. MAXIMOW, Arch. Mikr. Anat. 97, 283 (1923).

È evidente che le condizioni di differenziamento sessuale che si avverano nei Selaci si avvicinano piuttosto al tipo degli Anfibi e degli Amnioti, anziché a quello dei Teleostei. Infatti come nei primi, ed a differenza degli ultimi, in cui l'abbozzo sessuale primitivo è unico¹, è possibile nei Selaci distinguere un abbozzo sessuale primitivo duplice, costituito da cortex, potenzialmente ♀, e medulla, potenzialmente ♂.

Nello sviluppo ulteriore della gonade, il processo di differenziamento sessuale che si osserva nei Selaci si avvicina più a quello degli Amnioti. Infatti nelle «razze differenziate» degli Anfibi, il differenziamento sessuale in senso ♂ o in quello ♀ s'avvera a seconda che gli elementi germinali migrano nella medulla o restano nel cortex, e per le «razze indifferenziate» si ha in più una prima fase di differenziamento della gonade in senso ♀ comune a tutti gli individui e caratterizzata da una temporanea regressione del tessuto midollare. Nei Selaci invece non si osservano le medesime condizioni: la migrazione delle cellule germinali dal cortex nella medulla non si osserva solo nella gonade ♂, ma anche in quella ♀, sebbene in quest'ultima tale migrazione sia transitoria e si conservi sempre netta la distinzione in cortex e medulla. In altri termini la gonade ♀ in uno stadio precoce del suo sviluppo mostra una transitoria tendenza al differenziamento in senso ♂, probabilmente per il prevalere in quel momento di sviluppo dell'influenza della medulla ben sviluppata. Che la migrazione delle cellule germinali dal cortex nella medulla della gonade ♀ sia l'omologa di quella che si osserva nella gonade ♂, è avvalorato dal fatto che in *Torpedo* esse si mettono in rapporto con i canalicoli efferenti.

Negli Amnioti avvengono fenomeni molto simili; infatti si ha lo sviluppo dei cordoni sessuali primari oltrechè nella gonade ♂, anche in quella ♀. Inoltre nei Mammiferi i cordoni sessuali primari della gonade ♀ si mettono in connessione con i canalicoli mesonefritici, formando una «rete ovarii», che in seguito si atrofizza (epoöphoron) e può scomparire completamente.

Pertanto si può concludere che il differenziamento dei sessi nei Selaci si avvicina piuttosto al tipo degli Anfibi e degli Amnioti, anziché a quello dei Teleostei. Del resto anche la struttura anatomica dell'apparato genitale è più simile a quella degli Anfibi urodeli, che non a quella dei Teleostei.

Se al cortex e alla medulla debbano attribuirsi azioni sessualizzanti in senso rispettivamente ♀ e ♂ sui goni indifferenti, è questione che dovrà essere risolta per via sperimentale.

GIOVANNI CHIEFFI

Stazione Zoologica e Istituto di Genetica dell'Università di Napoli, 1^o giugno 1950.

Summary

The conditions of sex differentiation observed in *Torpedo ocellata* and in *Scillyorhinus canicula* are more similar to those of Amphibia and Amniota than to those of Teleosts.

The gonads of Selacians have a double primitive sexualanlage consisting of cortex and medulla. The differentiation towards the ♂ sex is characterized by the migration of the germ cells from the cortex into the medulla, while the differentiation towards the ♀ sex is characterized by the persistence of the gonia in the cortex.

As occurs in many Amniota, the ♀ gonad of both species investigated in an early stage of its development

shows a tendency towards a differentiation in the male direction. This tendency is represented by a transitory migration into the medulla of some gonia which, in *Torpedo*, approach the vasa efferentia. Subsequently these formations, together with the migrated gonia, regress within a short time.

Nachweis einer reflektorischen Regulation des peripheren Kreislaufs bei den Cephalopoden

Die Tintenfische, im besonderen die *Octopoden*, sind bekanntlich die einzigen Wirbellosen, bei denen eine mit den Wirbeltieren vergleichbare nervöse Organisation und Zirkulation vorhanden ist. Zu erwähnen sind: der stufenweise Aufbau des Zentralnervensystems, die lokalisatorische Innervation, die zentrale Tonisierung peripherer autonomer Nervenetze, die Verknüpfung von psychischen und vegetativen Funktionen (Chromatophorenspeil in der Haut), ferner die Sonderung der Blutmotoren für großen und kleinen Kreislauf und die Ausbildung eines sonst ebenfalls nur den Wirbeltieren zukommenden konstanten Blutdrucks.

Die im folgenden mitgeteilten experimentellen Befunde über eine synerge Koordination (im Sinne von W.R. HESS) von Atmung und Kreislauf, sind bisher meines Wissens und in ähnlicher Form bei keinem Wirbellosen zur Beobachtung gekommen.

Nach Amputation der Fangarme pulsieren die großen Armvenen¹ sowie die zahlreichen kleinen Venen der Armschirmhaut (Interbrachialmembran)² stundenlang aktiv weiter. Am intakten Tier stelle ich fest, daß normalerweise die Frequenz des autonomen Venenpulses mit der Frequenz der Atembewegungen übereinstimmt. Es besteht ein strenger Synchronismus zwischen peripherem Kreislauf und Atmung derart, daß bei spontanem oder erzwungenem Stillstand der Atembewegungen die Gefäßpulsationen schlagartig unterbleiben. Das Wiedereinsetzen der aktiven Pulswelle erfolgt zwangsmäßig mit Beginn der Inspirationsbewegung. Am viscerobranchialen Tier (*Octopus vulgaris*), d. h. nach Abtragung sämtlicher Oberschlundganglien, erhält man bei elektrischer oder mechanischer Reizung der tiefliegenden, lateralen Gebiete des Visceralganglions Venenkontraktionen mit vollständigem Schwund des Gefäßlumen. Reizversuche an den Visceralnerven ergeben öfters Extrasystolen der peripheren Venen, während die elektrische Reizung des Achsenstranges im Fangarm eine Erhöhung der Frequenz des Venenpulses herbeiführen kann. Damit ist auf der venösen Seite des peripheren Kreislaufs ein Gefäßreflex ermittelt, dessen Zentrum im Visceralganglion liegt. Ausgelöst wird er durch die Reizung der sensiblen Endigungen der Visceralnerven in der Kiemenregion. Efferenter Nerv ist der Achsenstrang und der Hautplexus mit einer daran anschließenden komplexen Innervation der Venensynzytien (siehe Abbildung).

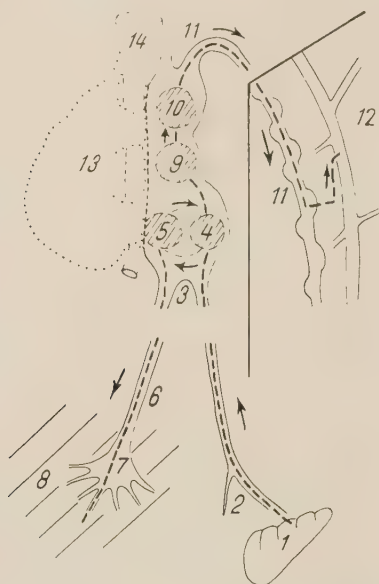
Die weitere Analyse der im Visceralganglion gelegenen Reflexzentren (Atmung und Kreislauf) deckte den ganglionären Schaltapparat der Venomotorik auf. Werden die intrazentralen Faserverbindungen von Visceralganglion und Brachialganglion im Gebiete des Pedalganglions durchschnitten, so ist stets – bei richtig geführtem Schnitt – ein sofortiger und steiler Anstieg der Venenpulsfrequenz die Folge. Diese Zunahme tritt

¹ L. FREDERICQ, Bull. Acad. Roy. Belgique 27, 46 (1879).

² H. MISLIN und M. KAUFFMANN, Rev. Suisse Zool. 55, 267 (1948).

¹ U. D'ANCONA, Exper. 5, 381 (1949).

völlig unabhängig von den übrigen Kreislaufverhältnissen ein. Ein Beispiel: Vor dem «Pedalschnitt» zählen wir 43 rhythmische, mit der Atmung synchrone Pulsationen der Armvenen, nach der Durchtrennung sind es 92 unregelmäßige Pulsationen pro Minute. Diese postoperativ einsetzende hohe Schlagfrequenz kann wiederum stundenlang unvermindert andauern.



Schema des Zentralnervensystems und verschiedener Reflexbogen bei *Octopus vulgaris* (Ansicht von der rechten Seite). (Das Schema ist nach v. ÜXKÜLL, BUYTENDIJK, TEN CATE und LANKESTER abgeändert und vom Autor ergänzt worden.)

1 Kieme; 2 Visceralnerv; 3 Visceralganglion; 4 Vasomotorenzentrum; 5 Atmungszentrum (Inspirationszentrum); 6 Mantelnerv; 7 Stellarganglion; 8 Mantel (Atmungsmuskulatur); 9 Pedalganglion; 10 Brachialganglion; 11 Nervöser Achsenstrang; 12 Armvene mit Seitengefäßen der Interbrachialmembran; 13 Maße der Oberschlundganglien; 14 Verdauungstraktus.

Die Experimente zeigen, daß das Pedalganglion einen dynamogenen Einfluß auf die Armschirmhautvenen ausübt und daß der inspiratorische Anteil des Visceralganglions einen hemmenden Einfluß auf das Pedalganglion hat und so die Synchronisierung mit der Atmung bewirkt.

Weitere Untersuchungen verfolgen die genaue Lokalisierung des Venomotorenzentrums und die Klarlegung des visceralen Reflexmechanismus.

Dem Stiftungsrat für biologisch-medizinische Stipendien danke ich für die gewährte Unterstützung, Herrn Direktor Prof. G. PETIT für die Arbeitsmöglichkeit im Laboratoire Arago und meiner Assistentin, Frl. L. RIESTERER, für die sachkundige Hilfe bei der Herstellung des Filmes, der registriert, wie Venenkontraktionen und Atembewegungen gekoppelt sind.

H. MISLIN

Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer, und Zoologische Anstalt der Universität Basel, den 15. September 1950.

Summary

In *Cephalopoda* a reflex regulation of the peripheric venous system has been found. The frequencies of respiration and of the autonomous interbrachial-membranous veins are synchronized by the visceral ganglion. This latter acts at the same time as a reflex- and coordination center of the depressor effect on the pedal ganglion.

Activation printanière de la glande thyroïde chez *Rana temporaria* L., castrée

L'intervention de la sécrétion thyroïdienne dans le déterminisme de la métamorphose chez les Batraciens a fait l'objet d'un grand nombre de recherches¹. Par contre, l'étude de la thyroïde des Batraciens adultes a peu retenu les auteurs. Les variations saisonnières de l'activité thyroïdienne chez les Urodèles adultes ont été étudiées assez complètement (MORGAN et FALES², TUCHMANN-DUPLESSIS³, BURGER⁴). Chez les Anoures adultes, SKLOWER⁵ mentionne sommairement un cycle saisonnier de l'activité thyroïdienne; MEISENHEIMER⁶ donne une description précise de ce cycle et montre que les variations d'aspect histologique de la glande thyroïde de *Rana temporaria* L. correspondent à peu près aux variations des échanges gazeux, telles qu'elles ont été décrites par KROGH⁷ et par DOLK et POSTMA⁸; ces variations cycliques seraient fonction de facteurs internes et non pas de facteurs externes.

J'ai eu l'occasion de constater, au cours de recherches sur le conditionnement hormonal de la morphologie sanguine chez *Rana temporaria*, que l'activation printanière de l'hématopoïèse se produit chez les castrats dans les mêmes délais et avec les mêmes modalités que chez les mâles. Ce fait m'a incité à examiner histologiquement la glande thyroïde des animaux dont l'examen hématologique a fait l'objet d'un travail précédent⁹.

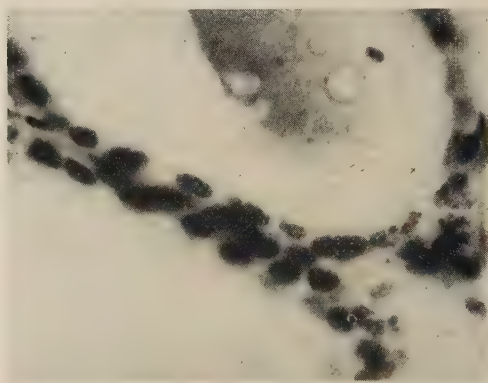


Fig. 1. – Epithélium thyroïdien de *Rana temporaria* L., castrée, en hibernation. Susa, réaction nucléaire, picro-indigocarmin. Photomicrographie, 720 diamètres.

L'examen des grenouilles mâles, autopsiées à intervalles réguliers, entre le 20 février et le 4 mai, permet de confirmer en tous points la description de MEISENHEIMER; il existe, au début du printemps, une activation histologique incontestable de la glande thyroïde, qui coïncide dans le temps avec le réveil printanier de l'hématopoïèse. Chez des castrats, opérés le 23 décembre et maintenus au laboratoire dans les conditions de l'hibernation, l'aspect histologique de la glande thyroïde reste, jusqu'aux environs du 20 février, celui de la grenouille d'hiver: les vésicules sont peu nombreuses et de grande taille, chacune d'elles est tapissée par un épithélium très plat, à noyaux aplatis et à cytoplasme très réduit. La lumière des vésicules

¹ Bibliographie dans J. J. BOUNHIOL, *Le déterminisme des métamorphoses des Amphibiens* (Paris 1942). – W. FLEISCHMANN, *Quart. Rev. Biol.* 22, 119 (1947).

² A. H. MORGAN et C. H. FALES, *J. Morphol.* 71, 357 (1942).

³ H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Bull. Histol. appl.* 22, 17 (1945).

⁴ V. J. BURGER, *Anat. Rec.* 96, 576 (1946).

⁵ A. SKLOWER, *Z. vgl. Physiol.* 2, 474 (1925).

⁶ M. MEISENHEIMER, *Z. wiss. Zool.* 148, 261 (1936).

⁷ A. KROGH, *Skand. Arch. Physiol.* 15, 328 (1904).

⁸ H. E. DOLK et N. POSTMA, *Z. vgl. Physiol.* 5, 417 (1927).

⁹ L. ARVY, *C. r. Soc. Biol.* 143, 364 (1949).

est occupée par une colloïde fortement acidophile, ne montrant que de rares vacuoles de résorption périphériques; la vascularisation est peu intense, les vaisseaux sont de petit calibre et ne contiennent que peu de cellules sanguines (fig. 1).

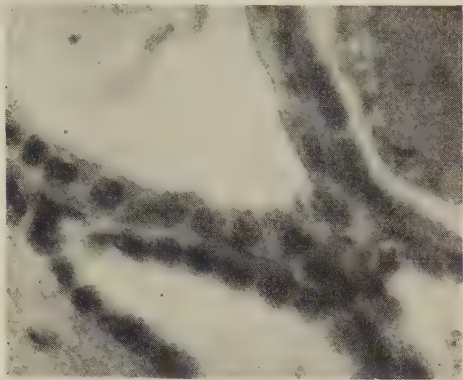


Fig. 2. – Epithélium thyroïdien de *Rana temporaria* L., castrée, au moment du réveil printanier. Même technique et même grossissement que fig. 1.

Chez les grenouilles castrées, autopsiées à partir du 24 février l'aspect histologique de la glande thyroïde est tout différent: les cellules sont beaucoup plus hautes, le noyau est rond et central; une bordure cytoplasmique très nette le sépare de la lumière et les cellules peuvent même faire saillie dans la lumière; la colloïde est moins abondante, moins acidophile et parsemée de vésicules de résorption nombreuses. La vascularisation enfin est très intense (fig. 2). La comparaison avec des préparations provenant de mâles maintenus dans des conditions strictement identiques démontre que l'activation thyroïdienne printanière se produit, chez la Grenouille castrée, dans les mêmes délais et avec les mêmes modalités que chez la Grenouille mâle.

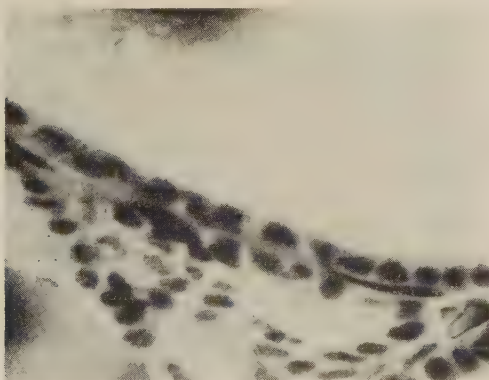


Fig. 3. – Epithélium thyroïdien de *Rana temporaria* L., castrée, traité par des injections de thyroxine; prélèvement fait le même jour que chez l'animal dont l'épithélium thyroïdien est représenté fig. 2. Même technique et même grossissement que fig. 1.

Ces faits plaident en faveur d'une indépendance fonctionnelle de la glande thyroïde et des gonades chez la Grenouille, contrastant avec les corrélations étroites et bien connues qui existent chez les Vertébrés supérieurs. Il y a d'ailleurs lieu de rappeler qu'un autre aspect de cette indépendance a été mis en évidence chez le têtard et chez la Grenouille adulte. En effet, la thyroïdectomie, faite chez le têtard, n'a que des effets faibles ou nuls sur la différenciation des gonades (ALLEN¹, SWINGLE²,

HOSKINS)¹. D'autre part, JOËL, D'ANGELS et CHARIPPER² ont montré que l'administration d'antithyroidiens de synthèse à la Grenouille adulte détermine des modifications très importantes de la glande thyroïde, sans affecter la gonade.

De toute façon, cette indépendance fonctionnelle de la glande thyroïde et de la gonade explique que le réveil printanier de l'hématopoïèse chez la Grenouille ne soit pas affecté par la castration, intervention qui détermine une hypoplasie médullaire chez tous les Homéothermes étudiés à ce point de vue.

L'administration de thyroxine à des grenouilles mâles ou castrées, faite au moment de l'activation printanière, provoque une mise au repos très marquée de la glande thyroïde (fig. 3) qui se comporte donc à ce point de vue, comme celle des Homéothermes (COURRIER³).

Conclusion. L'activation printanière de la glande thyroïde de *Rana temporaria* L. se produit chez le castrat avec les mêmes modalités et dans les mêmes délais que chez le mâle. Ce fait démontre l'indépendance fonctionnelle du testicule et de la glande thyroïde chez cette espèce. Les injections de thyroxine ont, sur la glande thyroïde de la Grenouille, les mêmes effets que chez les Mammifères.

LUCIE ARVY

Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées de la Sorbonne, Paris, le 24 juillet 1950.

Zusammenfassung

Bei am Ende des Herbstes kastrierten Männchen von *Rana temporaria* L. geht das Erwachen aus dem Winterschlaf mit einer Steigerung der Schilddrüsentätigkeit einher, die ebenso deutlich ist wie bei den nicht operierten Kontrolltieren. Diese Tatsache erbringt den Beweis einer relativen Unabhängigkeit von Keimdrüsen und Schilddrüse beim Grasfrosch.

¹ E.R.HOSKINS et M.N.HOSKINS, J. exp. Zoology 29, 1 (1919).
² T.JOËL, S.A.D'ANGELS et H.A.CHARIPPER, J. exp. Zoology 110, 19 (1949).
³ R.COURRIER, C. r. Soc. Biol. 91, 1274 (1924); Rev. franç. Endocrinologie 6, 10 (1928).

Zur Frage des Mechanismus der Hemmung des Bindegewebswachstums durch Cortisone

Die bisherigen Beobachtungen an Patienten und im Experiment sprechen dafür, daß Cortisone eine hemmende Wirkung auf die Wundheilung besitzt. (THORN¹, BAKER und WHITAKER², BLUNT und Mitarbeiter³, SCHILLER⁴, RAGAN⁵). Aus einzelnen Befunden geht hervor, daß dieser Effekt sowohl bei lokaler als allgemeiner Applikation erzielt werden kann. Es ist bei der bisherigen Art des Experimentes nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob für diesen Effekt ausschließlich die bindegewebigen Elemente verantwortlich sind und ob der direkte Effekt bei lokaler Anwendung unabhängig

¹ G.W.THORN, Proceed. laurentian Hormon Conf. Vol. IV, 1949 (Academic Press, N.Y.City).
² B.L.BAKER und W.L.WHITAKER, Anat. Rec. 102, 333 (1948); Endocrin. 46, 544 (1950).
³ W.J.BLUNT und Mitarbeiter, Proc. Soc. exp. Biol. 73, 678 (1950).
⁴ K.SCHILLER und H.A.BAXTER, Ann. Meeting Med. Chir. Soc. Montreal (1950).
⁵ CH.RAGAN und Mitarbeiter, Proc. Soc. exp. Biol. 72, 718 (1949).

¹ B.M.ALLEN, J. exp. Zoology 24, 499 (1918).
² W.W.SWINGLE, J. exp. Zoology 24, 521 (1918).

von allgemeinen Wirkungen des Cortisone auftritt. Zur Abklärung dieser Frage war es notwendig, eine Methode auszuarbeiten, die diesen beiden Bedingungen gerecht wird. Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich das in bestimmter Weise erzeugte Fremdkörpergranulom als geeignet für die Bearbeitung. Um die vorgenannte Frage zu entscheiden, wurden mit Hilfe dieser Methode Versuche durchgeführt, in denen das Wachstum des Granuloms bei allgemeiner Anwendung des Cortisone bestimmt wurde und andererseits das Wachstum bei lokaler Imprägnation des das Granulom auslösenden Fremdkörpers mit Cortisone festgestellt wurde, wobei im letzten Falle in einfacher Weise ein zweiter, nicht imprägnierter Fremdkörper als Kontrolle der allgemeinen Wirkung dienen kann.

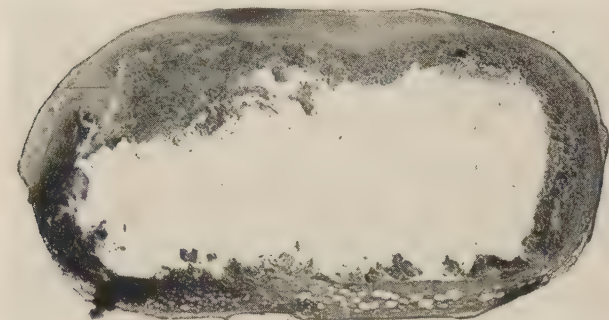


Abb. 1a. Rohwattegranulom 6 Tage nach subkutaner Implantation. Unbehandelte Kontrollratten. Hämalaun-Eosin. 10 ×.

Implantiert man der Ratte subkutan Wattepreßlinge von bestimmter Größe und Gewicht, so erhält man in kurzer Zeit sehr ausgesprochene Granulome typischen Charakters, wie sie in den untenstehenden Abbildungen (Abb. 1) zu sehen sind. Die histologische Untersuchung zeigt, daß sie aus einem nicht differenzierten Bindegewebe und Riesenzellen bestehen. Die Zellen zeigen eine relativ große Zahl von Mitosen.

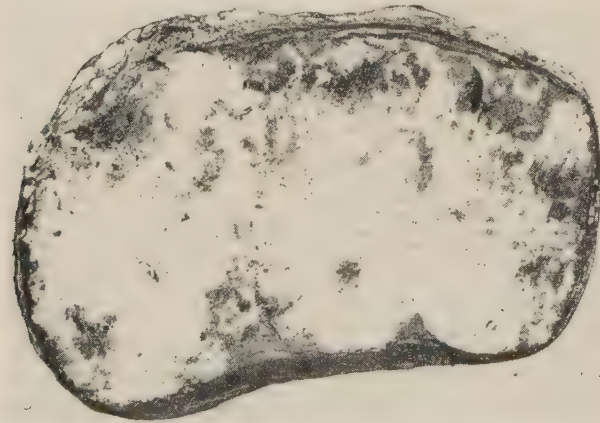


Abb. 1b. Rohwattegranulom 6 Tage nach subkutaner Implantation. Mit Cortisone behandeltes Tier (10 mg/kg täglich s.c.). Hämalaun-Eosin. 10 ×. (Die Watte ist bei der histologischen Verarbeitung zum größten Teil herausgefallen.)

Bei Behandlung der Tiere mit täglichen Cortisonegaben tritt eine der Größe der Dosis parallele Verhinderung der Bindegewebswucherungen ein. Bei genügend hohen Cortisonedosen tritt eine sehr ausgesprochene Hemmung des Bindegewebswachstums ein (Abb. 2).

Bei den angewandten Dosen zeigen sich Störungen allgemeinen Charakters, wie sie als Wachstumshemmung, negative Stickstoffbilanz usw. bereits von verschiedenen Seiten, BAKER¹, STOERK und PORTER², INGLE und PRESTRUD³, als Folge der Cortisonwirkung beschrieben worden sind. Der Vergleich der Größe der Wachstumshemmung mit der Hemmung des Bindegewebswachstums läßt einen Zusammenhang der beiden Wirkungen mit großer Wahrscheinlichkeit nachweisen, da die Stärke der Wirkung auf das Wachstum und die Bindegewebswucherung gleich ausgesprochen ist (Abb. 3). Es scheint somit aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß zwischen der Bindegewebswucherung und der allgemeinen Wachstumshemmung ein enger Zusammenhang besteht.

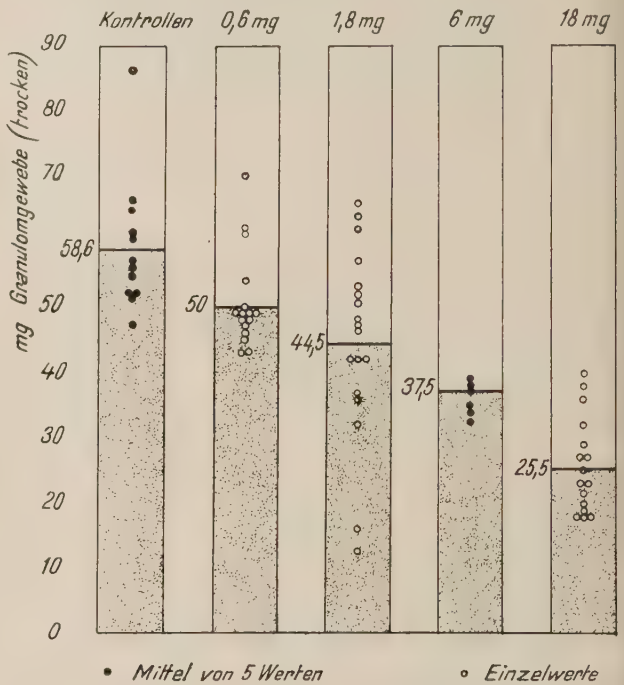


Abb. 2. Granulomgewichte nach verschiedenen Dosen von Cortisone (allgemeine Behandlung).

Tabelle I

Vergleich der Implantatgewichte nach allgemeiner, bzw. lokaler Behandlung mit Cortisone.

Gesamt-dosis in mg	Allgemeine Behandlung	Lokale Behandlung	
	Mittelw. der 2 Implantate	Imprägniertes Implantat	Kontroll- Implantat
Kontrollen	100	100	100
0,1	—	75	114
0,6	85	—	—
1	—	41	90
1,8	76	—	—
6	64	—	—
10	—	2	85

¹ B. L. BAKER Symposium on the Adrenal Cortex, Ann. Meeting AAAS. (1949).
² H. C. STOERK und C. C. PORTER, Proc. Soc. exp. Biol. 74, 65 (1950).
³ D. J. INGLE und M. C. PRESTRUD, Endocrinology 45, 143 (1949).

Trotzdem beansprucht für die weitere Aufklärung des Wirkungsmechanismus der Nachweis oder der Ausschluß eines lokalen Effektes des Cortisone auf das Bindegewebswachstum erhebliches Interesse. Wird die Granulombildung bei Ratten bestimmt, denen auf der linken und rechten Körperseite je ein Wattlepreßling implantiert wurde, wobei jedoch nur der eine mit steigenden Cortisondosen imprägniert wurde, so ergibt sich eindeutig, daß eine wesentlich stärkere Hemmwirkung bei dem imprägnierten Wattlepreßling auftritt. Bei entsprechenden Dosen kann eine weitgehende Hemmung des Bindegewebswachstums um den imprägnierten Preßling auftreten, ohne daß an dem zweiten Preßling ein deutlicher Effekt vorhanden ist (Tab. 1). Es kann naturgemäß nicht ohne weiteres die Konzentration des Cortisone in der Umgebung des imprägnierten Wattlepreßlings angegeben werden. Nur wenn dieses möglich

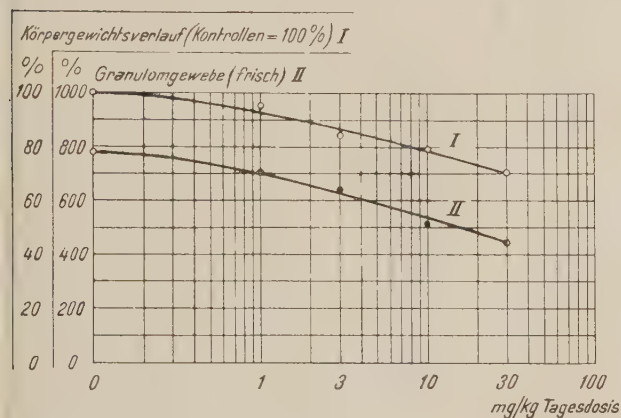


Abb. 3. Beeinflussung des Granulomgewichtes und des Körpergewichtes durch verschiedene Dosen von Cortisone. Ordinate: I Prozentuale Veränderung des Tiergewichtes. Gewicht zu Beginn des Versuches = 100%. II Prozentuale Gewichtszunahme des implantierten Wattlepreßlings. Gewicht vor Implantation = 100%.

ist, kann auf eine volle Identität mit einer bestimmten Situation bei allgemeiner Applikation geschlossen werden. Gleiche Wirkungen werden etwa erhalten bei allgemeiner Gabe von täglich 3,0 bzw. 30,0 mg/kg Cortisone, gegenüber 0,1 bzw. 1,0 mg Cortisone bei Imprägnation des Fremdkörpers. Das Gewicht des angefeuchteten Fremdkörpers, bzw. sein Volumen zum Gewicht des Tieres verhält sich wie 1:250. Die Relation der sich aus obigen Dosen ergebenden Lokalkonzentrationen ist 1:30. Wenn man die Verschiedenartigkeit der Resorption und Verteilung bei lokaler und allgemeiner Anwendung berücksichtigt, dürfte es bei Schätzung der durchschnittlich wirksamen Konzentration größer sein und damit angenähert dem Verhältnis Tiergröße: Granulomgröße entsprechen.

Es darf auf Grund dieser Befunde geschlossen werden, daß Cortisone sowohl bei allgemeiner, wie bei lokaler Applikation ähnlicher Konzentrationen eine Hemmung des Bindegewebswachstums hervorruft.

Es scheint somit zunächst, daß ein gleichartiger Mechanismus der Wachstumshemmung des Bindegewebes sowohl bei allgemeiner wie bei lokaler Applikation des Cortisone vorliegt.

R. MEIER, W. SCHULER und P. DESAULLES

Wissenschaftliche Laboratorien der Ciba Aktiengesellschaft Basel, den 13. Oktober 1950.

Summary

A method is described which makes quantitative studies of the action of Cortisone on connective tissue possible. Foreign body granulomas are provoked in rats by subcutaneous implantation of pellets of compressed cotton. Application of Cortisone results in a diminution of granuloma formation, which can be expressed quantitatively by determining the fresh and the dry weight. Cortisone was effective by local as well as by general application, similar concentrations producing the same degree of inhibition of connective tissue.

Hyaluronidase and Prothrombin Consumption

The interrelations between hyaluronidase and heparin have been already investigated in the past; it is known that heparin is able to inhibit *in vitro* the hyaluronidase effect even at very low concentration (see references in BOLTRAFFIO¹): the technique employed has been generally that of the determination of the effect of heparin in modifying the hyaluronidase activity by means of the viscosimetric and diffusion methods.

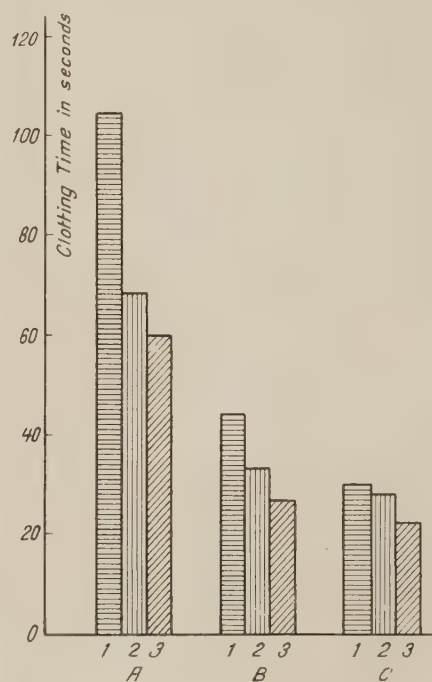


Fig. 1. – Inhibition of the antithrombic activity of heparin after incubation with hyaluronidase; plasma of a human subject given heparin, at different times after the injection: A: 1, before; 2, 15'; 3, 30' after the addition of 8 v. u./cm³ of hyaluronidase; B: 1, before; 2, 15'; 3, 45' after the addition of 4 v. u./cm³ of hyaluronidase; C: 1, before; 2, 15'; 3, 45' after the addition of 2 v. u./cm³ of hyaluronidase.

We have investigated the direct effect of testis hyaluronidase (kindly supplied by the Vister Laboratories) on coagulation. We first confirmed that such hyaluronidase preparation acts as an inhibitory effect upon the antithrombin activity of heparin (kindly supplied by Hoffmann-La Roche Laboratories): the intensity of this effect is in direct proportion to the incubation time *in vitro* (Fig. 1) (heparinase mechanism similar to that of chondroitinase demonstrated in

¹ C. BOLTRAFFIO, *Il Farmaco* 4, 51 (1949).

mammals mesomucinase? FAVILLI¹) (method of KOLLER and FRITSCHY²); further we have noted the following facts:

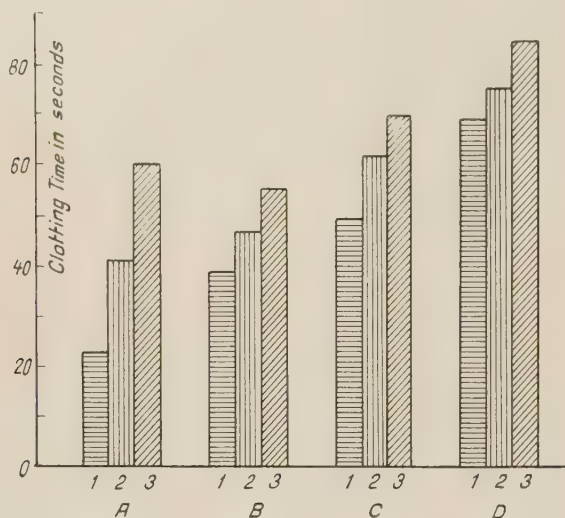


Fig. 2. - Prothrombin time in serum obtained by means of centrifugation of the blood 15' after the formation of a solid clot; determinations of the prothrombin time³ were carried out 15' (1), 30' (2), 60' (3) after the coagulation; A, control; B, C, D, addition of resp. 12½, 2½, ½ v. u. of hyaluronidase to normal human blood.

(1) By adding *in vitro* respectively 12½, 2½, ½ viscosimetric hyaluronidase units per cm³ of normal human blood, we have observed that the consumption of prothrombin determined according to the technique of QUICK and FAVRE-GILLY⁴ is increased (Fig. 2) (diminution of the residual prothrombin: see⁵);

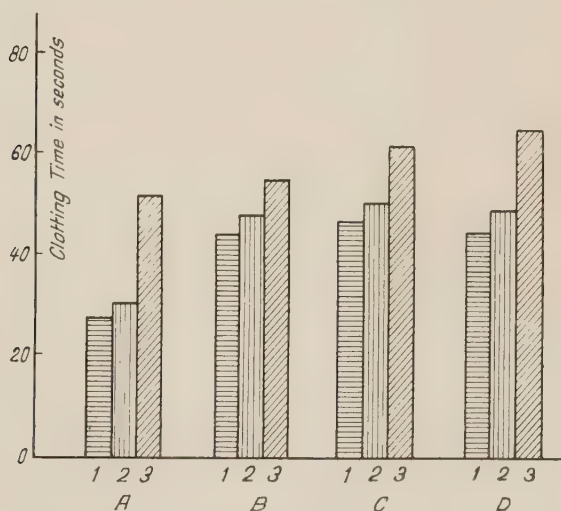


Fig. 3. - Prothrombin time in serum obtained by means of centrifugation of the blood 15' (1), 30' (2), 60' (3) after the formation of a solid clot; determinations of the prothrombin time³ were carried out 60' after the coagulation: A, before; B, C, D, 15, 30, 45' after the injection in the blood stream of a rabbit of 125 v. u./kg of hyaluronidase.

¹ G. FAVILLI, Relaz. Giornate Med. Svizzere-Italiane, Venezia, 1950.

² F. KOLLER and W. FRITSCHY, Helv. med. acta 14, 263 (1947).

³ Prothrombin-free plasma has been used as source of fibrinogen according to the technique of QUICK and FAVRE-GILLY (*l. c.*).

⁴ A. J. QUICK and J. FAVRE-GILLY, Blood 4, 1281 (1949).

⁵ A. J. QUICK, Amer. J. Med. Sci. 214, 272 (1947). - A. BASERGA and P. DE NICOLA, Schweiz. med. Wschr. 79, 801 (1949); *Le malattie emorragiche*, Soc. Editrice Libreria, Milano, 1950.

(2) Hyaluronidase injected in the blood stream of a rabbit at the quantity of 125 v.u./kg has also produced an increase of prothrombin consumption (Fig. 3).

A. BASERGA, P. DE NICOLA, and R. VAHI'

Medical Department of the University of Pavia, Italy, August 4, 1950.

Zusammenfassung

Testikularhyaluronidase bewirkt *in vivo* und *in vitro* eine Vermehrung des Prothrombinverbrauches bestimmt mit dem «Consumption-Test» nach QUICK und FAVRE-GILLY.

Über den Abbau von Kynurenin, Oxykynurenin und verwandten Substanzen durch Rattenleberenzym

In einer früheren Arbeit haben wir den Nachweis erbracht, daß das Kynurenin im Wachstumsversuch beim Nikotinsäuremangeltier die Nikotinsäure bzw. das Tryptophan ersetzen kann¹. Kynurenin ist bei parenteraler Zufuhr wirksam, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung nicht durch die Darmflora bedingt ist. Da das Kynurenin als normales Abbauprodukt des Tryptophans entsteht², ist aus dieser Beobachtung zu schließen, daß die Nikotinsäure über Kynurenin als Zwischenstufe in Tryptophan umgewandelt wird. Aus Untersuchungen von BEADLE und Mitarbeitern³ war schon früher bekannt, daß bei einer *Neurospora crassa* Mutanten Kynurenin in analoger Weise die Nicotinsäure ersetzen kann. Sowohl beim *Neurospora* als auch bei der Ratte hat die 3-Oxyanthranilsäure Wachstumswirkung⁴. Im tierischen Organismus kann aus Kynurenin durch Abspaltung von Alanin Anthranilsäure entstehen⁵. Da jedoch diese Substanz beim Nikotinsäuremangeltier keine Wachstumswirkung besitzt⁶, ist anzunehmen, daß Kynurenin vor der Abspaltung von Alanin in Oxykynurenin übergeführt und so die Oxyanthranilsäure gebildet wird. Das Oxykynurenin ist von BUTENANDT und Mitarbeitern⁷ aus biologischem Material (*Calliphora*-Frischgruppen) isoliert und anschließend synthetisiert worden. Untersuchungen an *Neurospora* haben ergeben, daß Oxykynurenin die Nicotinsäure ersetzen kann⁷. Wir haben geprüft, ob 1-Oxykynurenin⁸ durch die sogenannte Kynureninase ebenfalls gespalten wird und, wie aus Tabelle I hervorgeht, festgestellt, daß das tatsächlich der Fall ist. Diese Beobachtung scheint uns eine wesentliche Stütze zu sein für die Annahme, daß das Oxykynurenin auch im Tier als Zwischenprodukt bei der Nicotinsäuresynthese entsteht und so die unmittelbare Vorstufe der Oxyanthranilsäure ist.

Schon früher haben wir mitgeteilt, daß α -Amino- β -benzoyl-propionsäure analog zum Kynureninabbau

¹ O. WISS, G. VIOLIER und M. MÜLLER, Helv. chim. acta 33, 771 (1950).

² Y. KOTAKE, Z. phys. Chem. 195, 139 (1931). - CH. HEIDELBERGER, M. E. GULLBERG, A. F. MORGAN und S. LEPKOVSKY, J. Biol. Chem. 179, 143 (1949). - CH. HEIDELBERGER, E. P. ABRAHAM und S. LEPKOVSKY, J. Biol. Chem. 179, 151 (1949).

³ G. W. BEADLE, H. K. MITCHELL und J. F. NYC, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 33, 155 (1947).

⁴ H. K. MITCHELL und J. F. NYC, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 34, (1948). - H. K. MITCHELL, J. F. NYC und R. D. OWEN, J. Biol. Chem. 175, 433 (1948).

⁵ O. WISS und F. HATZ, Helv. chim. acta 32, 532 (1949). - O. WISS, Helv. chim. acta 32, 1694 (1949).

⁶ W. A. KREHL, L. M. HENDERSON, J. DELAHUENGA und C. A. ELVEHJEM, J. Biol. Chem. 166, 531 (1946).

⁷ Vgl. A. BUTENANDT, W. WEIDEL und H. SCHLOSSBERGER, Z. Naturforsch. 4b, 242 (1949).

⁸ Das Oxykynurenin verdanken wir Herrn Prof. BUTENANDT.

durch Abspaltung von Alanin im Tier zerlegt wird¹. Zur genaueren Charakterisierung des Fermentes wurde

Tabelle I

Substrat	Alanin- bildung
1-Oxykynurenin 	+++
dl-Kynurenin 	++
dl-Nitrokynurenin 	—
dl-α-Amino-β-benzoyl-propionsäure 	++
dl-α-Amino-β-acetyl-propionsäure $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	+
dl-α-Amino-γγ-oxy-phenylbuttersäure 	++
dl-α-Amino-γ-oxy-valeriansäure $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	+

eine Anzahl weiterer Verbindungen mit α-Amino-γ-Ketokonfiguration hergestellt² und festgestellt, daß diese zum Teil auch gespalten werden. Es erscheint somit nicht ausgeschlossen, daß außer dem Kynurenin und Oxykynurenin noch andere natürlich vorkommende Verbindungen zerlegt werden und somit dieser Reaktion allgemeine Bedeutung zukommt. Die α-Amino-γγ-oxy-phenylbuttersäure und die α-Amino-γ-oxy-valeriansäure bilden ebenfalls Alanin. Es bleibt hier abzuklären, ob vor der Spaltung die Dehydrierung zur Ketosäure stattfindet oder ob die unveränderte Molekel zerlegt wird.

Mit Unterstützung der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung.

O. WISS und H. FUCHS

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel, den 13. Juli 1950.

Summary

Rat liver extract does not only split Kynurenine and α-Amino-β-benzoyl-propionic acid but also 3-Hydroxykynurenine and similiar substances such as α-Amino-β-acetyl-propionic acid, α-Amino-γγ-oxyphenylbutyric acid and α-Amino-γ-oxyvaleric acid. No evidence for splitting o-Nitro-phenacylaminoacetic acid has been showed.

¹ O. WISS und H. FUCHS, *Helv. chim. acta* 32, 2553 (1949).

² Über die Herstellung wird an anderer Stelle berichtet.

«Corps rouge» (Red Body) et Hallachrome

Le développement d'une coloration rouge pendant l'oxydation enzymatique de la tyrosine et de l'o-dihydroxyphénylalanine (Dopa) présente un intérêt, non seulement parce qu'il correspond à une étape de la mélanogénèse, mais aussi pour sa relation étroite avec l'adrénochrome. En fait, ce problème est grevé, et cela depuis longtemps, d'un curieux malentendu et mérite certaine-

D'après RAPER¹ la coloration rouge est dû exclusivement à la 2-carboxy-2,3-dihydroindole-5,6-quinone, qu'il a dénommée «corps rouge», précurseur hypothétique du 2-carboxy-5,6-dihydroxyindole et du 5,6-dihydroxyindole, les diméthoxy-dérivés des lesquels il a isolé en 1927. La structure de ces dérivés a été confirmée par synthèse².

Quelques années après, MAZZA et STOLFI³ ont isolé le pigment d'*Halla Parthenopea*, qu'ils ont dénommé hallachrome et à qu'ils ont attribué exactement la même structure, que celle du «corps rouge» de RAPER. Depuis lors l'identité de ces deux substances, pourtant manifestement différentes, a été si fermement admise dans tous les esprits, que les noms d'hallachrome est de «corps rouge» sont devenus des synonymes, même pour les spécialistes de la question.

A ma connaissance, FRIEDHEIM seul, après avoir tout d'abord admis leur identité⁴, l'a déclaré ensuite impossible⁵. Son opinion est basée, d'une part sur la solubilité de l'hallachrome dans les alcools amyliques et butyliques, où le «corps rouge» est strictement insoluble, et, d'autre part, sur le changement de couleur de l'hallachrome, rouge à *p*_H 8,5 et vert émeraude en solution plus alcaline, virage que les solutions du «corps rouge» ne présentent pas. Il est juste de se rappeler, que MAZZA et STOLFI³ ont non seulement décrit ces propriétés de l'hallachrome, mais ont en outre observé que le pigment est soluble dans l'acide acétique glacial, l'acétone, l'alcool, la pyridine, etc., dans lesquels le «corps rouge» est insoluble. D'ailleurs, l'extraordinaire stabilité de leur pigment rend son identité avec le «corps rouge» absolument impossible.

Il est dès lors évident, que si les propriétés décrites par MAZZA et STOLFI sont exactes, l'une des deux substances, hallachrome et «corps rouge», ne peut pas être la 2-carboxy-2,3-dihydroindole-5,6-quinone.

En janvier dernier, grâce à la courtoisie de M. R. DOHRN, directeur de la Station Zoologique de Naples, j'ai eu l'occasion de préparer l'hallachrome d'après MAZZA et STOLFI³ et d'après FRIEDHEIM⁴ et j'ai pu constater que les propriétés physiques rappelées plus haut et indiquées par ces auteurs sont exactes⁶.

L'identité si longtemps et si légèrement admise du «corps rouge» et du «Hallachrome» nous place maintenant dans une situation extrêmement curieuse. Le premier est une substance instable, qui n'a jamais été isolée, mais dont la structure a été établie par le syn-

¹ S. H. RAPER, *Biochem. J.* 21, 89 (1927).

² A. E. OXFORD et S. H. RAPER, *J. chem. Soc.* 417 (1927).

³ F. P. MAZZA et G. STOLFI, *Arch. Sci. Biol.* 16, 185 (1931).

⁴ E. A. H. FRIEDHEIM, *Biochem. Z.* 259, 257 (1933).

⁵ E. A. H. FRIEDHEIM, *Schweiz. med. Wschr.* 65, 256 (1935).

⁶ MAZZA et STOLFI, et FRIEDHEIM ont extrait le pigment en plaçant les vers vivants dans l'alcool à 95° ou dans l'eau distillée. J'ai constaté que le pigment peut être obtenu avec un rendement très supérieur en plaçant les vers vivants directement dans l'alcool amylique acidifié par l'acide acétique.

thèse de ses diméthoxy-dérivés. Par ailleurs le second est relativement stable, qui aurait été isolé à l'état cristallisé, et qui, d'après MAZZA et STOLFI, présente la même structure et forme les mêmes diméthoxy-dérivés. Il serait important de savoir, laquelle des ces deux substances est (si c'est le cas) la 2-carboxy-2,3-dihydroindole-5,6-quinone. Avant de pouvoir se former une opinion à cet égard il est absolument nécessaire de ré-examiner avec soin les nombreuses preuves chimiques présentées par MAZZA et STOLFI¹ en faveur de la structure de leur «Hallachrome», lesquelles paraissent à première vue très convaincantes².

Quoi qu'il en soit, il est utile de rappeler que, même d'après RAPER³, le «corps rouge» n'est ni l'unique ni le premier produit intermédiaire rouge qui se forme pendant l'oxydation enzymatique de la tyrosine et de la Dopa. Il est précédé par la formation de l'*o*-quinone de la Dopa, qui malgré son extrême instabilité, peut demeurer en concentration suffisante (spécialement pendant l'oxydation de la tyrosine⁴) pour être, seule ou en partie, la cause de la coloration rouge. Une évidence expérimentelle sur ce dernier point sera présentée ailleurs; elle est basée d'une part sur l'examen de l'oxydation de la Dopa par l'oxyde d'argent, suivie de la réduction du produit formé par l'hydrosulfite, et, d'autre part, sur l'étude de l'oxydation enzymatique de la *N*-chloracétyl-tyrosine et de la glycyl-tyrosine.

DENIS KERTÉSZ

Laboratoire de Physiologie de l'Institut des Hautes Etudes, Tunis, le 30 juin 1950.

Summary

It is generally admitted that the red pigment characteristic of the first phase of melanogenesis, "red body", and Hallachrome are the same substance, viz. 2-carboxy-2,3-dihydroindole-5,6-quinone. However, these two substances possess such widely differing properties that it is almost impossible to regard them as identical. It seems difficult to decide on the basis of the existing evidence which of the two is really 2-carboxy-2,3-dihydroindole-5,6-quinone, if indeed either one of them be.

¹ F. P. MAZZA et G. STOLFI, Arch. Sci. Biol. 16, 185 (1931).

² H. S. MASON, J. Biol. Chem. 172, 83 (1948).

³ S. H. RAPER, Biochem. J. 21, 89 (1927).

⁴ L. CALIFANO et D. KERTÉSZ, Nature 142, 1036 (1938); Enzymol. 6, 233 (1938). – D. KERTÉSZ, Enzymol. 12, 254 (1948); 13, 182 (1949).

Cancer and the Pituitary Gland

The relationship between hormones and cancer is extensively treated in many publications¹. Lately, sex hormones have been used for the therapy of advanced cancer. Nevertheless, the role of hormones in cancer is not sufficiently clarified.

In 1948, we reported that extracts can be obtained from the pituitary gland of cattle which, when injected into white mice, provoke the appearance of various cancers in the animals treated². Earlier, in 1938, we observed other phenomena which directed our attention toward the pituitary gland as the possible factor

causing changes of the general metabolism observed in cancer patients. When studying the so-called FREUND-KAMINER cytolytic reaction in cancer, we found that the characteristic behavior *in vitro* of the serum of cancer patients can be evoked in any normal serum when it is fortified with an acetone extract prepared from the anterior lobe of the pituitary gland¹. On the other hand, any cancer serum loses its character and behaves like a normal serum when added *in vitro* by an acetone extract prepared from the posterior lobe of that gland. Thus, the positive cytolytic cancer reaction appeared to be due to an excess of lipide secretions of the anterior lobe and present in the serum, while normal human serum contains an excess of the lipide secretions of the posterior lobe of the pituitary.

The role of the pituitary gland in cancer was studied by many authors but with contradicting results. In histological investigations the anterior lobe of the gland revealed an abnormally frequent incidence of adenomas. In addition, SUSMAN² found in 21 posterior lobes of 30 pituitaries examined sclerosis of the posterior lobe. SUSMAN assumed that the posterior lobe may produce a growth-checking hormone which acts in a manner opposite to that of the growth-promoting hormone of the anterior lobe of the pituitary, and which is deficient in cancer, but no proof was given for that hypothesis.

We found that the acetone extract prepared by us from the anterior pituitary lobe promotes the growth of young rats, rabbits, plant seedlings, and transplantable mouse cancer while our acetone extract from the posterior lobe of the gland inhibits the growth rate of young rats, rabbits, plant seedlings, and transplantable mouse cancer³. Thus, it was established that the pituitary gland contains growth-influencing substances of lipide character, a growth-promoting lipide factor present mainly in the anterior lobe, as well as a growth-inhibiting lipide factor present mainly in the posterior lobe of the gland.

There is not much information in the literature concerning lipide hormones of the pituitary gland.

Thirty years ago, T. B. ROBERTSON and co-workers published investigations conducted on a lipide extract obtained from the anterior lobe of the pituitary. That "tethelin" was prepared from concentrated alcoholic extracts of dried anterior pituitary lobes by precipitation with dry ether⁴.

Feeding tethelin to young white mice brought particular results. Tethelin when given to the young subsequently to the 14th day when their eyes are open, caused noticeable acceleration of growth during the 2nd till 5th weeks of their life, followed by a marked retardation of growth despite the fact that the administration of tethelin was discontinued at the end of the 5th week⁵. If the feeding was continued behind the 5th week the retardation of growth was also present. However, from the 20th to 60th weeks after birth, the growth of the pituitary-fed animals was markedly accelerated, so that at about one year of age they came to surpass the controls in weight⁶. In mice which received tethelin the duration of life was extended exceeding the normals by 13 per cent⁷.

The findings of ROBERTSON were not confirmed by other investigators who used an "improved" method of extraction of the gland, and no further investigations were reported in that matter.

When studying the carcinogenic activity of extracts from the pituitary gland we found that the appearance

¹ B. LUSTIG and H. WACHTEL, Klin. Wschr. 17, 163 (1938).

² W. SUSMAN, Brit. Med. J. 2, 794 (1931).

³ B. LUSTIG and H. WACHTEL, Nature 143, 603 (1939); C. r. soc. biol. Paris 132, 243, 227, 346 (1939); Protoplasma 32, 556 (1939).

⁴ T. B. ROBERTSON, J. Biol. Chem. 24, 397 (1916).

⁵ T. B. ROBERTSON and M. DELPRAT, J. Biol. Chem. 31, 567 (1917).

⁶ T. B. ROBERTSON, J. Biol. Chem. 24, 385 (1916).

⁷ T. B. ROBERTSON and L. A. RAY, J. Biol. Chem. 37, 427 (1919).

¹ K. STERN and R. WILLHEIM, The Biochemistry of Malignant Tumors (Brooklyn 1943), and G. H. TWOMBLY and G. T. PACK, Endocrinology of Neoplastic Diseases (New York, 1947).

² H. K. WACHTEL, Science 103, 556 (1946).

of cancer after the injection of carcinogenic extracts from the posterior lobe was much delayed when compared with the time of the appearance of cancer after the injection of carcinogenic extracts prepared from the anterior lobe of the pituitary gland. The average time necessary for the development of tumor was 9.3 months for anterior lobe extracts, and 14 months for posterior lobe extracts.

This difference in time could be caused by some growth-accelerating factor present in the extracts from the anterior lobe. But some of our extracts, although prepared in the regular way, had only a feeble carcinogenic activity or were inactive. Thus, it was probable that these extracts included an unknown factor which renders the carcinogenic component partially or totally ineffective, and under normal conditions in the body, prevents the carcinogenic activity of the gland.

The presence of such factor could be determined only in experiments on cancer-bearing individuals. The experimental mouse cancer was not the proper subject for these experiments because there are basic differences in the biological and clinical behavior between the human disease and the mouse cancer. The investigations were conducted on human cancer patients in terminal conditions.

The acetone extract from fresh posterior lobes of pituitary of cattle was diluted with water and extracted with ethyl ether. The brownish mass obtained after freeing the mixture from the solvent was separated in fractions by chromatography with activated calcium carbonate. The particular fractions were eluted with ethyl ether, dissolved in oil, and injected subcutaneously or intramuscularly 1–3 times weekly in doses of 10–25 mg.

Of these fractions those eluted from the middle part of the chromatographic column, when administered to cancer patients, caused marked improvement of the patients condition.

The injection of the "Cancer Checking Lipide" (CCL) first is not followed by any reaction. In toxicity tests mice, rats, rabbits, and dogs tolerated perfectly relatively enormous doses of CCL. The effects on the cancer patient usually are observed from after about 10 injections on.

The effects of CCL injections are twofold:

The CCL acts upon the size of the tumor, and it influences the general condition of the patient.

After about ten injections a marked decrease of the size of the tumor is observed which may continue after subsequent injections. If the tumor finally disappears entirely the disappearance of the tumor is followed by a perfect restitution of normal tissue. Some tumors disappeared after 30 injections, other need more than 100 injections to disappear. The histological structure of the tumor treated does not influence the effect. Carcinomas and sarcomas respond equally to this treatment.

Simultaneously a decisive improvement of the general condition of the patient is observed. Pain and paralysis of nerves, if present, disappear. The urge to eat returns as well as the ability to enjoy sleep.

The symptoms of cancer cachexia gradually improve. The atrophic muscles regain their prior volume. The morale of the patient improves to a degree which cannot be ascribed to suggesting influences. Finally the "lost" patient may regain "normal" health and return to his usual occupation even if the tumors are present in the body.

The two effects of the CCL injections: the tumor effect, and the general condition effect, are not caused by the same factors.

Preliminary chemical investigations revealed that the CCL fraction is composed of at least 20 different chemical compounds some of them containing P, N, or S. In experiments with separated groups of these compounds we obtained groups which acted on the tumor but did not influence the general condition of the patient. On the other hand, other groups did not influence the size of the tumor but improved decisively the health of the patient. Thus, the two activities of the CCL fraction depend on different factors.

The medical aspects of our investigations will be presented in medical papers.

Here we like to stress that our experiments indicate that the pituitary gland contains not only carcinogenic but also cancer-checking factors. The cancer-checking factors when supplied to the cancerous organism counteract cancer. In consequence it must be assumed that the human cancer disease is intricately connected with an insufficiency of the hormonal activity of the pituitary gland.

This deprives the cancer problem of its mystery, and reduces it to the investigation which normal activities of the pituitary gland are deficient in cancer, and how they may be checked. It has also to be investigated how far the other glands of internal secretion are simultaneously involved in cancer, and how far they are influenced by the cancer-checking lipide extract of the posterior pituitary. Our work is directed toward clarification of these questions.

HENRY K. WACHTEL

Fordham University, New York 58, July 13, 1950.

Zusammenfassung

Ein Extrakt aus Hypophysenhinterlappen wurde gewonnen, der an Krebskranken weitgehende Verkleinerung der Tumoren und Besserung des Allgemeinzustandes erzeugt. Die beiden Wirkungen sind voneinander unabhängig und durch verschiedene Faktoren hervorgerufen. Die Hypophyse enthält nicht nur krebserzeugende, sondern auch krebshemmende Prinzipien. Die Krebskrankheit dürfte mit einer Störung der hormonalen Hypophysenfunktion zusammenhängen.

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Quantum Theory of Fields

By GREGOR WENTZEL

Translated from the German by CHARLOTTE HOUTERMANS and J.M. JAUCH with an Appendix by J.M. JAUCH, 224 pages

(Interscience Publishers, Inc., New York, 1949) (\$6.-)

The recent experimental discoveries about the fine structure anomalies of the hydrogen levels and about the new kinds of mesons have increased interest in the quantum theory of fields, and so it is very pleasing to find this very remarkable and useful introduction to such a subject translated into English. The book serves as a bridge between current textbooks in quantum mechanics and the original papers which one may find in the literature, and as such it will be almost indispensable to the research student who wishes to become acquainted with the subject. The basic ideas are given in the first chapter; scalar fields and vector meson fields are then treated as examples in the second and third chapters, and in the fourth chapter an account is given of quantum electrodynamics, which will enable the reader to approach profitably the original literature about the new theoretical developments. The quantisation of the electron wave field, particles with higher spin and statistics are dealt with in the fifth and sixth chapter.

B. FERRETTI

The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays

(*The Crystalline State, Vol. II*)

By R.W. JAMES

623 pp. and 224 figures

(G. Bell and Sons, Ltd., London, 1948) (80/-)

Dieses Buch bildet den zweiten Band des von Sir LAWRENCE BRAGG herausgegebenen Werkes *The crystalline state*, dessen erster Band eine allgemeine Übersicht enthält, während der dritte *The technique of X-ray analysis* von H. LIPSON bearbeitet wird. Der vorliegende Teil enthält alles Prinzipielle, was mit der Frage der Interferenz von Röntgenstrahlen an Kristallen in Zusammenhang steht. Die 10 Kapitel tragen folgende Überschriften, die einen hinreichenden Begriff von dem reichhaltigen Inhalt des Buches geben: Geometrical theory of diffraction by space-lattices, Intensity of reflection of X-rays by crystals, Atomic scattering factor, Anomalous scattering and dispersion of X-rays, Influence of temperature on the diffraction of X-rays by crystals, Experimental tests of the intensity formulae, Use of Fourier series in crystal analysis, Laue's development of the dynamical theory - Kossel lines, scattering of X-rays by gases, liquids and amorphous solids, Diffraction by small crystals and its relationship to diffraction by amorphous material. - Die Darstellung ist überaus klar, gründlich und exakt, die Theorie wird ständig durch sorgfältig ausgewählte Beispiele veranschaulicht. Dem praktischen Strukturforscher wird das Werk ein wertvoller Ratgeber sein.

W. NOWACKI

Photoelectricity and its Applications

By V.K. ZWORYKIN and E.G. RAMBERG

494 pp., 382 figures

(John Wiley and Son Inc., New York, 1949)

Es handelt sich um eine komplette Neubearbeitung des unter dem gleichen Namen im Jahr 1930 erschienenen Buchs von ZWORYKIN und WILSON. Die ersten elf Kapitel behandeln die Theorie und die Herstellung von photoelektrischen Empfängern, wobei ein hervorragender Überblick unter Einschluß modernster Elektronenvervielfacher und elektronenoptischer Vorrichtungen, wie Bildwandler usw., gegeben wird. Die mathematische Formulierung ist überall, wenigstens in den Hauptzügen und unter Hinweis auf die Literatur, vorhanden. Ganz überragend ist auch der zweite Teil des Buches gelungen, welcher der eigentlichen Anwendung der Photoelektrizität gewidmet ist. Nach Besprechung der Photozellenschaltungen und Meßmethoden für kleinste Photoströme, bei der auch die Fragen der verschiedenen Störgeräusche nicht zu kurz kommen, werden die Anwendungsgebiete der Tonwiedergabe, Bildübertragung, Fernsehtechnik, Lichtstrahlübertragung und Infrarotsuchgeräte mit größter Sachkenntnis behandelt. Die Schreibweise ist flüssig, das reiche Bildermaterial vorzüglich gewählt, und der ganze Stoff ist überall mit Literaturzitaten belegt. Das Buch ist sicher eine der souveränsten Darstellungen dieses Gebietes und verdient größtes Interesse in allen Kreisen, die mit Photoelektrizität zu tun haben.

R. STÄMPFLI

Synthetische Methoden der organischen Chemie

Repertorium III

Von W. THEILHEIMER. 412 Seiten

(Verlag S. Karger, Basel-New York 1949) (Fr. 40.-)

Wie im Band II dieser Buchreihe angekündigt, enthält der nunmehr erschienene dritte Band vor allem Arbeiten der amerikanischen Laboratorien aus den Jahren 1946-1948. Damit wurde die Lücke, die durch kriegsbedingte Umstände in den beiden vorangehenden Bänden entstanden war, geschlossen.

Aufbau und Systematik dieses sehr umfangreichen dritten Bandes sind gleich wie im Band I und II. Wiederum gibt uns der Autor ein alle bisherigen Bände umfassendes Generalregister.

Es ist zu wünschen, daß es dem Autor gelingt, dieses beliebte und bereits sehr gut eingeführte Sammelwerk fortzusetzen.

A. UFFER

Grundriß der Allgemeinen Zoologie

Von ALFRED KÜHN

10. erweiterte und verbesserte Auflage

281 Seiten mit 223 Abbildungen

(Verlag G. Thieme, Stuttgart, 1950) (Fr. 19.90)

In etwas über zwei Dezennien hat KÜHN'S *Grundriß der Allgemeinen Zoologie* zehn Auflagen erlebt. Damit ist

bereits das Außergewöhnliche dieses Buches gekennzeichnet. Man spürt von der ersten bis zur letzten Zeile, daß hier ein Forscher spricht, der noch das Gesamtgebiet seiner Wissenschaft voll beherrscht und alle wesentlichen Entwicklungsetappen sozusagen am eigenen Leibe erfahren und durchgemacht hat. Ein Glück für uns, daß er seine Kraft und Zeit hergibt, um das Lehrbuch fortlaufend so auszubauen, daß es Schritt hält mit der in raschem Tempo sich weiterentwickelnden Forschung. Meisterhaft vor allem die Neugestaltung der Kapitel der modernen Zoologie: «Leistungen der Tiere» und «Entwicklung der Tiere».

Daß KÜHN das erste Hauptkapitel, die Schilderung der Baupläne der Tiere, in der zehnten Auflage knapper gefaßt hat, wird man bei uns in der Schweiz bedauern. Wir messen der reinen Morphologie einen großen bildenden Wert bei und hätten hier eher eine mäßige Erweiterung, als eine Kürzung gewünscht.

Wer allerdings das Buch genauer prüft, wird auch in diesem rein morphologischen Kapitel eine erfreuliche weitere Entwicklung feststellen. Die Schemata, die KÜHN ursprünglich von den Bauplänen der Tiere gab, entfernten sich z. T. soweit von den Verhältnissen der tatsächlichen Objekte, daß es den Lernenden zwar leicht fiel, sich das Schema zu merken, schwer dagegen den Weg vom Schema zur Wirklichkeit zu finden. Der Didaktiker KÜHN hat das offenbar gefühlt, denn er ist daran, seine Schemata zu beleben und zu vervollkommen. Dafür wird ihm der Lernende, dem das Buch wärmstens empfohlen werden kann, dankbar sein.

J. SEILER

Handbuch der Drogenkunde

Erkennung, Wertbestimmung und Anwendung

Band I: *Untersuchungsmethoden, Cortices – Flores*
Von FRANZ BERGER

401 Seiten mit 256 Abbildungen, davon 162 Originale
(Verlag Wilhelm Maudrich, Wien 1949) (Geb. Fr. 50.–)

In einem allgemeinen Teil gibt der Autor einen Überblick über die Methoden zur Wertbestimmung von Drogen. Ausführlich wird über den Gebrauch und die Optik des Mikroskops berichtet. Die pharmakognostisch wertvollen Prüfungsmethoden, wie Kapillar- und Fluoreszenzanalyse usw., werden eingehend erläutert, ebenso die chemischen und biologischen Untersuchungsverfahren, die ja heute bei der Beurteilung einer Droge an erster Stelle stehen.

Im speziellen Teil werden zwei Gruppen, nämlich die Rinden- und die Blütendrogen besprochen. Als unzulänglich darf in einzelnen Fällen die Bezeichnung der Stammpflanzen sowie deren Herkunft und die Gewinnung der Drogen bezeichnet werden, Angaben, die in einem *Handbuch der Drogenkunde* eigentlich vorhanden sein sollten. Häufig wird auch die Pflanzenfamilie überhaupt nicht erwähnt. Neuere Forschungen, die die Inhaltsstoffe der Drogen betreffen, konnten z. T. nicht berücksichtigt werden, da die langen Kriegsjahre eine Verfolgung der Weltliteratur unmöglich machten.

Als positiv soll hervorgehoben werden, daß sich der Autor nicht nur auf die Besprechung der offizinellen Drogen beschränkt, sondern auch selten im Handel auftauchende Drogen aufführt. Ein reichhaltiges Literatur-

verzeichnis trägt dazu bei, daß das Buch dem Praktiker bei der Beurteilung von Drogen recht behilflich sein kann.

I. STEINER

The Basis of Chemotherapy

By S. THOMAS and ELIZABETH WORK
435 pp.

(Oliver and Boyd Ltd., Edinburgh, 1948) (26/–)

In dem Vorwort machen die Verfasser darauf aufmerksam, daß ihr Werk für Chemiker, Biochemiker und Pharmakologen bestimmt ist, ein Hinweis, den der Referent nach Durchsicht des aufgezeichneten Werkes betonen möchte. Nur wenige, kritisch eingestellte Mediziner können das Buch benutzen, in welchem sich weder Dosierungsangaben der wichtigsten Präparate, noch etwa klinische Krankheitsbilder angeführt finden. Den Hauptinhalt stellen die modernen Vorstellungen der Wirkungsweisen der Chemotherapeutika unter ausführlicher Berücksichtigung des Stoffwechsels der Mikroben einerseits und der Konstitution der anzuwendenden Verbindungen andererseits dar. Freude und Erkenntnisgewinn werden alle diejenigen haben, welche bereits mit dem chemischen und bakteriologischen Rüstzeug ausgestattet sind und welche über ein gutes Wissen des Mechanismus der Fermente verfügen. Daß bei der historischen Aufzählung der in die Therapie eingeführten Substanzen in dem Abschnitt «Amidine» die Basler Arbeiten von H. STAUB den Verfassern entgangen sind, ist eine Ungenauigkeit, die in einer eventuellen zweiten Auflage dieses chemotherapeutischen Grundrisses aus Gründen der historischen Gerechtigkeit korrigiert werden sollte.

E. BERGER

Avis aux éditeurs

Les éditeurs qui envoient leurs nouvelles publications à *Experientia* pour compte rendu sont instamment priés de ne le faire qu'après s'être assurés, dans chaque cas, que la rédaction consent à en donner une analyse.

An die Verleger

Verlage, welche die Absicht haben, Neuerscheinungen in *Experientia* besprechen zu lassen, sind dringend gebeten, sich vorerst bei der Redaktion zu erkundigen, ob das Besprechungsexemplar übersandt werden soll.

Avviso agli editori

Le case editrici che hanno l'intenzione di far fare una recensione di nuove pubblicazioni nell'*Experientia*, sono pregate d'informarsi prima presso la Redazione, se l'esemplare in questione deve essere inviato.

Notice to the editors

Publishers wishing to have new publications reviewed in *Experientia* are urgently requested to inquire first through the Editor's office whether a review copy should be sent.

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

PRAEMIA

Die Nobelpreise 1950 für Physik, Chemie und Medizin

C. F. Powell

Nachdem vor Jahresfrist der Nobelpreis für Physik dem japanischen Forscher YUKAWA für die theoretische Entdeckung des Mesons zugesprochen worden war, entspricht die Verleihung des diesjährigen Preises an C. F. POWELL allgemeiner Erwartung. Tatsächlich hat dieser Forscher von der experimentellen Seite her während der letzten Jahre in der Physik der Mesonen Entdeckungen gemacht, die alle Kennzeichen des Großen und Fundamentalsten tragen, indem sie mit einfachsten Hilfsmitteln ganz Unerwartetes zur Kenntnis gebracht haben.

Dr. POWELL ist 1903 geboren, ist britischer Nationalität und hat seine wissenschaftliche Laufbahn in Cambridge bei C. T. R. WILSON, dem Erfinder der Nebelkammer, begonnen. Seit dem Jahre 1928 arbeitet er im H. H. WILLS Laboratorium in Bristol. Er hat die Methode des photographischen Nachweises schnell bewegter ionisierender Teilchen zu ungeahnten Erfolgen entwickelt, so daß eine Photoplatte, auf der nach der Entwicklung die geschwärzten Körner mit dem Mikroskop beobachtet werden, das einzige zu den Forschungen benötigte Requisit bildet. Von der Ilford Ltd. hergestellte Spezialplatten, deren photographische Schicht bis 1 mm dick und reich an Silberbromid ist, lassen in bildhafter Weise atomares Geschehen erkennen¹. Die dreidimensionalen Bahngestalten, wie sie im Mikroskop gesehen werden, fanden im Bristoler Laboratorium die jetzt für solche Untersuchungen typisch gewordene Darstellung in Form von Mosaiken. Die Auszählung der Silberkörner längs einer Bahn gestattet die Bestimmung von Masse und Energie des ionisierenden Teilchens. Im Gegensatz zur Wilson-Kammer, die nur während der kurzen Zeit der Expansion empfindlich ist, sind die Photoplatten kontinuierlich meßbereit, sie verkürzen ferner infolge ihrer im Vergleich zur Atmosphäre größeren Dichte die Flugzeiten der Teilchen um das Tausendfache und sind so ganz besonders zur Registrierung seltener Ereignisse geeignet. Allerdings ist die mikroskopische Durchsichtung und Ausmessung der Platten eine mühsame Arbeit, welche eine zweckentsprechende Organisation erfordert.

POWELL und seine Mitarbeiter haben im Jahre 1947 erstmals neuartige Ergebnisse dieser Beobachtungsmethodik mitgeteilt, welche sie bei der Untersuchung der Mesonen in der kosmischen Strahlung erhielten. Sie fanden zweierlei Mesonen und nannten sie π - und μ -Mesonen mit Massen, welche das 280- bzw. 215fache der Elektronenmasse betragen. An den positiv geladenen Mesonen entdeckten sie den genetischen Zusammenhang, der in der Umwandlung $\pi \rightarrow \mu \rightarrow e$, d.h. in der Verwandlung des π^+ -Mesons in ein μ^+ -Meson bestimmter Energie, das seinerseits in ein positives Elektron zerfällt, besteht. Inzwischen berühmt gewordene Mosaikbilder lassen diesen Elementarvorgang direkt erkennen. Heute weiß man auch die charakteristischen Zeiten dieser Prozesse, welche $2,6 \cdot 10^{-8}$ s ($\pi \rightarrow \mu$) bzw. $2,1 \cdot 10^{-6}$ s ($\mu \rightarrow e$) betragen. Die negativ geladenen Mesonen gelangen zufolge der elektrischen Kräfte, vor allem in der π -Gestalt, in die Atomkerne und bewirken meist sehr

heftige Kernprozesse, die ebenfalls mit den Photoplatten untersucht wurden.

Die von POWELL mit Hilfe der kosmischen Strahlung gemachten Entdeckungen fanden in jüngster Zeit in den USA. umfassende Bestätigung, seitdem es nach erfolgreicher Inbetriebnahme großer Teilchenbeschleuniger gelungen ist, Mesonen künstlich im Laboratorium zu erzeugen und in ihren Eigenschaften zu untersuchen. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist in vollem Fluß, hat aber bereits die Reichhaltigkeit der Mesonik, eines neuen fundamentalen Gebietes der Physik, erwiesen. Die von POWELL entdeckten π -Mesonen besitzen weitgehend die Eigenschaften, welche YUKAWAS Mesonen zukommen sollten, insbesondere bilden sie offenbar das Feld, welches die schweren Teilchen in den Atomkernen zusammenhält; ihre Verwandlung in μ -Mesonen, wie auch die Existenz weiterer Formen des Mesons sind jedoch Probleme, deren Deutung noch in der Zukunft liegt.

E. MIESCHER

O. Diels und K. Alder

Mit dem Nobelpreis für Chemie für das Jahr 1950 wurden Prof. Dr. O. DIELS, Kiel, und sein ehemaliger Schüler, Prof. Dr. K. ALDER, Köln, gemeinsam ausgezeichnet. Damit werden zwei Forscher geehrt, welche die Methoden der präparativen organischen Chemie auf das wertvollste bereichert haben. Es waren wiederholt neue präparative Entdeckungen, wie etwa die Grignardische Reaktion oder wie neuerdings die Papierchromatographie, die entscheidenden Einfluß auf die Fortschritte in der Chemie gehabt haben. Die *Dien-Synthese nach Diels-Alder* für die präparative und analytische Chemie sowie das Prinzip der *Selendehydrierung* insbesondere für die Erforschung von Naturstoffen, darf man heute, 22 bzw. 23 Jahre nach ihrer Entdeckung, zweifellos zu den bedeutendsten Hilfsmethoden des organischen Chemikers zählen. Dies scheint zunächst überraschend, angesichts der Fülle der chemischen Reaktionsmöglichkeiten. Tatsächlich jedoch sind nur wenige Methoden derart verallgemeinerungsfähig und wertvoll geworden, wie die Dien-Synthese.

DIELS und ALDER teilten gemeinsam 1928 in «Liebigs Annalen» erstmals ihre Beobachtungen über die Dien-Synthese mit. Diese besteht bekanntlich darin, daß eine Reihe verschiedenster «Dien-Komponenten» mit «philodienen» Reaktionspartnern mit doppelter oder dreifacher Bindung unter Ausbildung hydroaromatischer Ringe vom karbo- oder heterozyklischen Typus zu reagieren vermögen. Vereinzelt Hinweise für solche Reaktionen lagen wohl in der Literatur vor. So hatten bereits 1920 EULER und JOSEPHSON Kenntnis vom Prinzip der Dien-Synthese. Es ist jedoch das bleibende Verdienst von DIELS und ALDER, die Bedeutung der Dien-Synthese erkannt, ihre vielseitige Anwendbarkeit als unvergleichliches *Syntheseprinzip* verwirklicht und mit ihr ein neues Forschungsinstrument für die *Konstitutionsaufklärung* eingeführt zu haben. In zahlreichen scharfsinnigen Arbeiten haben die beiden neuen Nobelpreisträger das Gebiet der Dien-Synthese entwickelt, die Cis-Stereoselektivität bei der Bildung polyzyklischer Verbindungen festgestellt, Beziehungen zum Isoprenprinzip bei Naturstoffen gesucht und weiterhin eine unabsehbare Fülle von Naturstoffen und Kunstprodukten nach ihrem Prinzip aufgebaut. — Nicht selten tragen Naturstoffe ein System konjugierter Doppelbindungen. Als eines der

¹ Exper. 6, 281 (1950).

zuverlässigsten Hilfsmittel zum Nachweis derselben und damit wiederum zur Konstitutionsaufklärung hat sich die Dien-Synthese bewährt. Die «fraktionierte Dien-Synthese», von WINDAUS und Mitarbeitern 1931 an den Bestrahlungsprodukten des Ergosterins zur Isolierung von reinem Vitamin D₂ angewendet, stellt einen überzeugenden Hinweis für die Subtilität und den schonenden Reaktionsverlauf dar. Das bunte Bild und die Vielfalt der durch Dien-Synthese erzielten Ergebnisse legen ein beredtes Zeugnis von der Unerschöpflichkeit dieser Methode ab.

Prof. DIELS hat aber 1927 dem Chemiker eine weitere wichtige Forschungsmethode, die *Selendehydrierung*, in die Hand gegeben. Zahlreiche biologisch hochaktive Naturstoffe sind alizyklischer Natur, so die Sterine, wie Gallensäuren, Sexualhormone, Nebennierenrindenhormone, Herzglykoside u.a. Es ist von Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung solcher Verbindungen, dieselben auf ihr aromatisches Grundsystem zurückzuführen. Bis zur Entdeckung der dehydrierenden Wirkung des Selen durch DIELS war nun gewiß kein Mangel an Dehydrierungsmitteln, lediglich versagten dieselben wegen Robustheit der Bedingungen bei solchen teilweise hochempfindlichen Naturstoffen. Als WIELAND und WINDAUS in den zwanziger Jahren ihre beiden verschiedenen Cholesterinformeln aufstellten, faßte DIELS den Entschluß, in das Cholesterinproblem einzugreifen. Seine Arbeitshypothese, zunächst das Grundgerüst des Steroids herauszuschälen, hat sich bewährt. Durch Dehydrierung von Cholesterin mit Palladiumkohle wurde der bereits bekannte Kohlenwasserstoff Chrysen erhalten. Diese Entdeckung hat in der Folge für die Hypothesen der krebserzeugenden Wirkung von Steroiden und Kohlenwasserstoffen eine bedeutende Rolle gespielt und eine neue Ära in der Krebsforschung eingeleitet. Mit der von DIELS neu entdeckten Methode der «Selendehydrierung» wurde dann weiterhin aus Cholesterin ein Gemisch dehydrierter Kohlenwasserstoffe, unter ihnen das wichtige γ -Methylzyklopentenophenanthen isoliert. Es ließ sich später zeigen, daß fast alle Steroide als Derivate des Zyklopentanophenanthrens aufzufassen sind. Das Ergebnis der Diels'schen Untersuchung hat somit zur Abklärung der Sterinstruktur entscheidend beigetragen.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, das wiederholte, aber nur sporadische Eingreifen von DIELS in die Entwicklung der Sterinchemie zu verfolgen. Begründete Vorstellungen über die Struktur der Steroide lagen bis Ende des 19. Jahrhunderts nicht vor. Einen wertvollen Impuls vermochte DIELS aber bereits 1903 zu geben, als er das Cholesterin mit Natriumhypobromit zu einer ungesättigten Dikarbonsäure («Diels-Säure») oxydierte. Diese Säure hat dann beim Struktur-beweis der Ringe A und B der Steroide eine erhebliche Rolle gespielt. Aber auch Prof. ALDER hat mit seiner gemeinsam mit STEIN, 1933, aufgestellten *Laktonregel* der Steroidchemie einen erheblichen Dienst geleistet.

Das Prinzip der Dien-Synthese und das Verfahren der Selendehydrierung sind Marksteine in der Geschichte der Chemie.

E. SORKIN

T. Reichstein

Es ist bemerkenswert, daß sich unter den vier schweizerischen Nobelpreisträgern für Medizin zwei ausgesprochene Chemiker befinden: Dr. PAUL MÜLLER, der für die Entdeckung der bemerkenswerten Eigenschaften des DDT im Jahre 1948 ausgezeichnet wurde, und TADEUS REICHSTEIN, Professor der organischen Chemie an der Universität Basel, der zusammen mit den zwei amerikanischen Kollegen KENDALL und HENCH, in Anerkennung der Erforschung der Nebennierenrindenhormone und ins-

besondere des Cortisons, den diesjährigen Preis erhielt. Die REICHSTEIN'schen Arbeiten auf dem Gebiete der Nebennierenrindenhormone hätten auch einen chemischen Nobelpreis verdient. Daß er dafür mit dem medizinischen Preis bedacht wurde, erhöht noch deren Bedeutung.

Es sind ein halbes Dutzend Nebennierenrindenhormone in reinem Zustand isoliert worden, die sich in Einzelheiten der hormonalen Wirkung voneinander unterscheiden. Hervorzuheben ist ihr wichtiger Anteil im Natriumchlorid- und im Kohlehydratstoffwechsel, wonach sie nicht nur für das Wohlbefinden, sondern auch für die Lebenserhaltung von Mensch und Tier unumgänglich notwendig sind. Unter diesen Hormonen ist in den letzten Jahren besonders das Cortison allgemein bekanntgeworden, da es außer den erwähnten hormonalen Eigenschaften auch noch eine überraschende Wirkung als Medikament bei gewissen arthritischen und rheumatischen Erkrankungen zeigt.

Meine persönliche Bekanntschaft mit REICHSTEIN geht zurück auf Anfang der zwanziger Jahre, da er noch als Doktorand unseres gemeinsamen Lehrers, Prof. HERM. STAUDINGER, an der ETH. tätig war. Er hat im Anschluß an seine Doktorarbeit noch während einiger Jahre zusammen mit Prof. STAUDINGER die Aromastoffe des gerösteten Kaffees untersucht. Leider ist von den bemerkenswerten Resultaten dieser Arbeit bisher erst ein kleiner Teil in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben worden. Im Laufe der Kaffearbeit entpuppte sich REICHSTEIN als ein Großmeister der organisch-chemischen Analysierkunst. Er mußte dabei in geringen Mengen vorkommende, schwer trennbare und empfindliche chemische Verbindungen in reinem Zustande gewinnen und in ihrer chemischen Konstitution aufklären.

Die Trennung der 29 Steroide der Nebennierenrinde – es sind außer den 6 hormonal wirksamen noch 23 ähnlich gebaute hormonal unwirksame Verbindungen in reiner Form aufgefunden worden – kann vom Standpunkt der chemischen Methodik als eines der glänzendsten Beispiele der Trennung und Konstitutionsaufklärung auf dem Gebiete der Naturstoffe bezeichnet werden. REICHSTEIN hat dabei zum erstenmal die große Bedeutung der Chromatographie für die Trennung nahe verwandter farbloser chemischer Verbindungen erkannt.

Zwischen diesen beiden Arbeitsgebieten liegt eine Zeit, in der REICHSTEIN auf dem Gebiete der Kohlehydrate und besonders des in die Gruppe der Kohlehydrate gehörenden Vitamins C tätig war (ungefähr 1932–36). Damals hatte REICHSTEIN in dem von mir geleiteten organisch-chemischen Laboratorium der ETH. die Stelle eines Unterrichtsassistenten inne. Daß er nicht mein Assistent im eigentlichen Sinne des Wortes war und noch weniger von mir wissenschaftlich beeinflusst wurde, ergibt sich u.a. daraus, daß ich selbst, gleich anderen Fachgenossen, durch die Publikation der ersten Synthese des Vitamins C vollständig überrascht wurde, die er so nebenbei während einiger Ferienwochen bewältigen konnte. Bald darauf konnte REICHSTEIN außer der ersten, nur wissenschaftlich interessanten, auch die technische Synthese des Vitamins C publizieren, nach der heute noch dieses wichtige Vitamin in großen Mengen praktisch hergestellt wird.

Im Zusammenhang mit den Arbeitsgebieten der Kohlehydrate und der Steroide stehen die REICHSTEIN'schen Arbeiten über die herzwirksamen Glycoside. REICHSTEIN ist die Konstitutionsaufklärung der Mehrzahl der in den herzwirksamen Glycosiden vorkommenden Zucker zu verdanken. Er hat auch eine Reihe der herzwirksamen Aglycone untersucht und die noch unbekannten Einzelheiten der Konstitution dieser Steroide aufgeklärt. Letz-

tere Arbeiten waren auch von Wichtigkeit für die Bestrebungen, die in 11-Stellung des Steroidgerüsts einen Sauerstoffsubstituenten aufweisenden Nebennierenrindenhormone vom Typus des Corticosterons und des Cortisons durch Umwandlung eines bequemer zugänglichen Naturproduktes künstlich herzustellen.

REICHSTEIN ist nicht nur ein Bahnbrecher auf dem Gebiete der Chemie. Nur wenigen ist es heute bekannt, daß er in den zwanziger Jahren auch Lorbeeren auf dem Gebiete des Alpinismus einheimste. Besonders erwähnenswert ist seine mutige, gemeinsam mit dem jetzigen Professor für Physik in Pasadena, FRITZ ZWICKY, durchgeführte Erstbeziehung der Nordwand des Ruchenglärnisch vom Klöntalsee aus. Später hat sich REICHSTEIN auch noch andere Hobbies zugelegt. Er ist u.a. eifriger Sammler persischer Miniaturen sowie passionierter Skifahrer und Jungianer. Seine Beschäftigung mit angewandter Psychologie kam auch manchem seiner Schüler zugute. REICHSTEIN war ihnen nicht nur ein glänzender Berater, wo es sich um wissenschaftliche Probleme handelte, sondern, wenn notwendig, half er auch, andere Schwierigkeiten im Leben zu meistern. REICHSTEIN ist also ein Pädagoge im wahrsten Sinne des Wortes. Welchen Erfolg er in der Erziehung der unter seiner Leitung arbeitenden Chemiker hatte, beweist folgende Episode. Zu meiner großen Bestürzung erfuhr ich einmal während seines Wirkens in meinem Laboratorium, daß alle in jenem Moment bei ihm tätigen wissenschaftlichen Mitarbeiter – es handelte sich gerade um einen der Höhepunkte seiner an Erfolgen so reichen Tätigkeit – von mir in der Prüfung in organischer Chemie eine ungenügende Note erhalten hatten. Ich kann mich trösten mit seinen Lehrern an der Zürcher Kantonsschule, wo einmal seine eigene Promotion als ungewiß bewertet wurde.

L. RUZICKA

E. C. Kendall

Mit EDWARD CALVIN KENDALL wurde einer der heute führenden Biochemiker geehrt, dessen Verdienste hauptsächlich auf dem Gebiete der Hormone liegen. Er hat 1914/15 als erster das Hormon der Schilddrüse in kristallisierter Form gewonnen und ist in maßgebender Weise an der Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese der Nebennierenrindenhormone beteiligt.

KENDALL wurde 1886 in South Norwalk (USA.) geboren. Er studierte an der Columbia-Universität Medizin, wo er 1910 den Doktorgrad erlangte. Nach kurzer Tätigkeit bei Parke, Davis & Co. und am St. Luke's Hospital in New York trat er Anfang 1914 in die Mayo-Klinik ein, deren biochemische Abteilung er heute leitet. Hier gelang es ihm, aus 3000 kg Schilddrüsen das Thyroxin rein darzustellen, doch hat er seine Konstitution nicht richtig erkannt, so daß die Priorität für die Strukturaufklärung dem Engländer HARRINGTON zukommt. 1929 isolierte KENDALL das Tripeptid Glutathion und klärte seine Zusammensetzung auf. Um dieselbe Zeit, zu der sich T. REICHSTEIN mit den Wirkstoffen der Nebennierenrinde zu beschäftigen begann, wandte sich auch KENDALL dieser Aufgabe zu. 1934 gewann er das erste biologisch aktive Kristallinat aus Nebennierenrindenextrakten. Kurz darauf beschrieb er die Isolierung und Konstitution einer von ihm als Compound E bezeichneten Verbindung, des 17-Oxy-11-dehydrocorticosterons, das nach seinem Vorschlag heute als Cortison bezeichnet wird und von so großer Bedeutung für die Therapie des chronischen und akuten Gelenkrheumatismus geworden ist.

Die hervorragenden Leistungen KENDALL's, der seit 1921 Professor für physiologische Chemie an der Uni-

versity of Minnesota ist, haben wiederholt Anerkennung gefunden. 1921 erhielt er den John-Scott-Preis, 1925 die Chandler-Médaille, 1945 den Squibb Award und 1950 die John Phillips Memorial-Médaille, den Remsen Award und den Passano Foundation Award. KENDALL ist ferner Mitglied der National Academy of Sciences in USA. sowie Ehrendoktor der Yale-Universität und des Williams College.

R. ABDERHALDEN

Ph. Hench

DR. PHILIP HENCH was born in 1896 in Pittsburg and graduated there as an M. D. in 1920. Soon after graduation he went to the Mayo Clinic in Rochester, Minnesota, where he has spent most of his professional life. He was a Fellow there from 1921 to 1924 and was quickly appointed Consultant in Charge of the section dealing with rheumatic diseases. In 1947 he was appointed Professor in the University of Minnesota.

Although most of his professional work has centered around the Mayo Clinic he has not neglected foreign travel and study. He has paid many visits to Europe and has worked in Freiburg and at von Mueller's Clinic in Munich. During World War II he did magnificent work with the medical services and was ranked as an expert consultant in the U. S. Army.

Many honours have come his way including honorary doctorates of science from American and British Universities. In 1940 he was awarded the Medal of the Heberden Society of London, and after the war he appeared in person to give the Heberden lecture and receive his medal. He has been elected Honorary Fellow of many scientific societies but it is his unremitting work in the investigation of the rheumatic diseases which has resulted in his name becoming almost a household word.

In 1948 in London he stressed the potential reversibility of rheumatoid arthritis, and in 1949 the results of his many years of careful and unrewarded labours were announced and the effects of Cortisone and ACTH made known to the world. HENCH was careful to say that this was only an experimental tool and he was not advocating a cure for rheumatoid arthritis. Since then he has steadily worked, never seeking the limelight, and he has told us more of the actions and uses of these two drugs, pointing a way for the control of the acute episodes of rheumatoid arthritis.

HENCH is an extremely modest man with a love of home life and always happy with his family. He has made therefore great personal sacrifices in his ceaseless work on this problem. At the beginning of every lecture which I have heard him give he has pointed out in no uncertain terms how much he owes to his colleagues who have worked with him in studying Cortisone and allied substances.

The award of the Nobel Prize to HENCH jointly with Professor REICHSTEIN and Dr. KENDALL, is an honour richly deserved for the outstanding contribution made in the field of the rheumatic diseases.

F. WRIGLEY

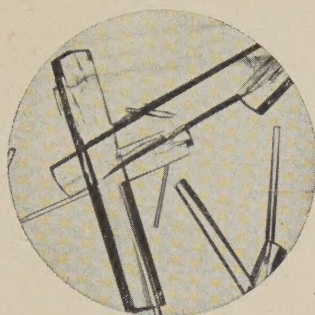
DEUTSCHLAND

Internationales Paläoklimatologisches Symposium in Köln

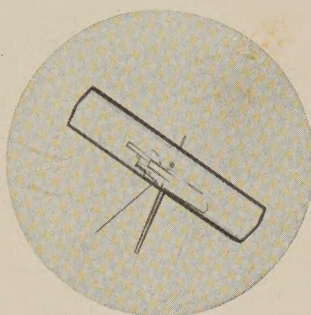
Die Geologische Vereinigung organisiert vom 6. bis 7. Januar 1951 in Köln eine internationale Tagung zur Besprechung paläoklimatologischer Fragen unter dem Titel *Klima der Vorzeit*. (Verhandlungsleiter Prof. M. SCHWARZBACH). Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an das Geologische Institut der Universität Köln, wo auch das Programm mit den Zusammenfassungen der Vorträge erhältlich ist.

Herzwirksame Glykoside Sandoz

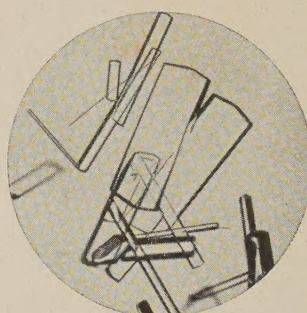
Den Chemikern der Sandoz AG. ist es gelungen, die herzwirksamen Stoffe aus verschiedenen Drogen als genuine, chemisch reine, kristallisierte Glykoside zu gewinnen:



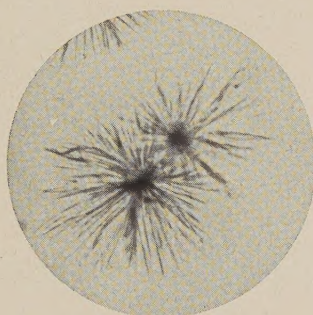
Lanatosid A



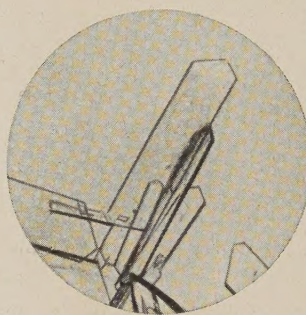
Lanatosid B, aus Digitalis lanata



Lanatosid C



*k-Strophanthosid
aus Strophanthus kombé*



*Scillaren A
aus Scilla maritima*

Durch Zusammenarbeit der Pharmakologen der Sandoz AG. mit Kliniken von Weltruf wurden sie der Therapie zugänglich gemacht:

DIGILANID

*Lanatoside A, B und C
in konstantem Mengenverhältnis*

CEDILANID

Lanatosid C

STROPHOSID

k-Strophanthosid

SCILLAREN

*Reinglykosid-Komplex der Scilla
maritima (Meerzwiebel)*

BUCHREIHE PHYSIK UND TECHNIK

Herausgegeben von Dr. Fritz Gößler

Soeben erschien Band 4

Physik dünner Schichten

Teil I

Herstellung, Dickmessung, optische Eigenschaften

von

Prof. Dr. Herbert Mayer, Clausthal

Mit 142 Abbildungen und 39 Tabellen. XII, 326 Seiten gr. 8°
Ganzleinen DM 34.—

Inhaltsübersicht:

Begriff „Dünne Schicht“ — Übersicht über die wichtigsten Verfahren zur Herstellung dünner Schichten

Methoden zur Messung der Dicke dünner und dünnster Schichten
Der Begriff der Schichtdicke — Rauigkeit — Wahre und scheinbare Oberfläche — Bedeckung und Besetzung — Mechanische Messung — Elektrische Messung — Chemische Methoden — Optische Methoden — Oberflächenrauigkeit

Optik dünner Schichten — Elektromagnetische Theorie der optischen Erscheinungen an dünnen Schichten und experimentelle Ergebnisse — Die optischen Konstanten dünner Schichten — Erhöhung und Verminderung des Reflexionsvermögens durch dünne Schichten — Die dünne Schicht als Interferenzfilter — Die dünne Schicht als Polarisator

Tabellen — Sachverzeichnis — Literaturverzeichnis

Prospekt steht zur Verfügung

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.
Stuttgart

Naturwissenschaftliche Rundschau

Herausgegeben von Dr. H. W. Frickhinger

Inhalt von Heft 12, 1950:

Prof. Dr. Hans Falkenhagen, Rostock: **Ein halbes Jahrhundert Plancksches Wirkungsquantum**

Dr. Karl Schmorl, Coburg: **50j ihriges Bestehen der Nobelstiftung. Die Nobelpreisträger der Naturwissenschaften und der Medizin von 1901 bis 1950**

Prof. Dr. Heinrich Siedentopf, Tübingen: **Kosmische Gestalten**
Dozent Dr. Conrad Maier, Zürich: **Der Blutfarbstoff als Problem der Biologie**

Prof. Dr. Alexander Janke, Wien: **Zur Begeißelung der Bakterien**
Dr. Eduard Elven, Uerdingen: **Hormonwirkungen bei der Insektenmetamorphose**

Dozent Dr. Carl Rathjens, München: **Angewandte Geographie**

Kurzberichte aus der Wissenschaft

u. a. Institut für Forstliche Arbeitswissenschaft — Prof. Dr. R. Hennig, Düsseldorf: Das Geburtsjahr des Columbus ermittelt — Dr. J. Kindl, Meran: DDT-Resistenz bei Zweiflüglern? — Altersaufbau der österreichischen Bevölkerung — Wiederauffindung von drei älteren periodischen Kometen

Wissenschaftliche Gesellschaften und Tagungen

u. a. Dr. W. Rave, Markt Schwaben: 96. Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte (II) — Versammlung der Deutschen Zoologischen Gesellschaft in Marburg — Jahresversammlung der Deutschen Vereinigung für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik — Erster internationaler Astronautischer Kongreß in Paris — Erste Nachkriegstagung russischer Astrophysiker

Zeitschriftenschau — Buchbesprechungen — In memoriam — Gedenktage — Hochschulnachrichten — Die Nobelpreisträger 1950

Monatlich 1 Heft mit 48 Seiten (DIN A 4). Bezugspreis vierteljährlich DM 6.—, Einzelheft DM 2.20. Studenten erhalten 20% Preisermäßigung. Lieferung durch den Buchhandel Ihres Landes, die Post oder direkt vom Verlag.

Probehefte kostenlos

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.
Stuttgart

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik

Herausgegeben von Prof. Dr. Dr. h. c. Ernst KÜSTER, Gießen,

Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo v. BORRIES, Düsseldorf, und Prof. Dr. med. habil. Helmut RUSKA, Berlin
unter besonderer Mitwirkung von

Prof. Dr. phil. W. J. SCHMIDT, Gießen, Prof. Dr.-Ing. habil. Ernst RUSKA, Berlin

Nach mehrjähriger Unterbrechung nimmt die Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie in den nächsten Wochen ihre Tätigkeit wieder auf. Sie wird alljährlich in acht Heften oder vier Doppelheften erscheinen und die gleichen Aufgaben und Ziele sich stellen wie in den vergangenen sechs Jahrzehnten, dabei aber der Elektronen-Mikroskopie einen sehr viel breiteren Raum einräumen als es bisher geschah. Diese Erweiterung des Programmes kommt mit den obengenannten Namen deutlich zum Ausdruck.

Die Zeitschrift wendet sich an die Forscher und Praktiker, die auf den Gebieten der Medizin, der Biologie, der Chemie und Technik arbeiten und am Feinbau der belebten und unbelebten Natur interessiert sind. Sie bringt für Mediziner, Zoologen und Botaniker Mitteilungen aus Mikrobiologie, Bakteriologie, Virusforschung, Histologie und Zytologie, Paläontologen, Mineralogen, Petrographen, Physiker und Chemiker, die Vertreter der Metallkunde, Oberflächen- und Staubbeforschung erfahren ebenso wie die Biologen in Originalabhandlungen und Referaten das Wissenswerte aus ihrem Fach über Resultate der licht- und elektronenoptischen Forschung, über die Theorie der Bildentstehung, über Anwendungsgrenzen, Einrichtung, Gebrauch und Leistung der Mikroskope und über die Verfahren zur Vorbereitung und Untersuchung der Objekte.

Acht Hefte (bzw. vier Doppelhefte), die zwanglos in ungefähr sechswöchentlichen Abständen erscheinen (Doppelhefte etwa vierteljährlich), bilden einen Band. Jedes Heft im Format 17 × 24,5 cm hat einen Umfang von 64 Druckseiten. Preis des Heftes im Abonnement DM 5.— zuzüglich Porto, sonst DM 5.50.

S. HIRZEL VERLAG



STUTTGART